



TITLE:

# <総説>木材中のセルロースの並び方

AUTHOR(S):

田中, 文男

---

CITATION:

田中, 文男. <総説>木材中のセルロースの並び方. 木材研究・資料 1985, 21: 23-67

ISSUE DATE:

1985-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/51524>

RIGHT:

## 木材中のセルロースの並び方\*

田 中 文 男\*\*

### Orientation Distribution of Cellulose Crystallites in Woody Plants\*

Fumio TANAKA\*\*

(昭和60年9月19日受理)

#### はじめに

木材は植物の二次木部細胞の遺体が多量に蓄積されて出来た集合体であり(島地ほか 1976), 主としてセルロース, リグニン, ヘミセルロースおよび微量の抽出成分から成り立っている(右田ほか 1968, 藤井ほか 1982)。セルロースはこれらの成分中最も多量に含まれており, 直鎖状のグルコースのホモポリマーであるため結晶化しやすく, 木材中でかなりの部分が結晶領域を形成しているのが確認されている。次いで多く含まれている成分がリグニンであり, この物質は多官能性のフェニルプロパン系の物質をモノマー単位としたヘテロポリマーであり, 三次元網目状構造を取っているため木材中では非晶領域を形成していることが確認されている。その次に多く含まれている物質は総称してヘミセルロースと呼ばれているセルロースを除く多糖成分である。ヘミセルロースの分子鎖はセルロースと同じく直鎖状のもの, あるいはかなりの分岐を持ったもの等様々ではあるが, 現在のところ木材中で結晶として存在しているかどうかは十分には分かっていない。また, 抽出成分の多くは主として低分子量の有機化合物であるが木材中にごく微量しか含まれていないために, その存在形態は明らかではない。

これらの構成々分よりなる木材は組織構造的に大別すると, 紡錘組織系細胞由来の構造単位と柔組織系細胞由来の構造単位とから構成されており, 前者は水分の通導と樹体保持の役割を, 後者は栄養物質の貯蔵作用を受け持っている。これら二種の構造単位の分率や分化の程度は樹木の進化のレベルに対応して変化しており, 進化の程度のより進んだ広葉樹ではかなり複雑な構成になっているが, 進化の程度の遅れている針葉樹では比較的単純である。この内針葉樹の二次木部は紡錘組織系の仮導管が90%以上を占めており, 針葉樹材の種々の物理的性質は仮導管の性質に支配されていると言っても過言ではない。それ故に, 仮導管の構造および性質を調べることは針葉樹材の物理的性質を理解する上からも意義のあることである。

そこで従来から明らかにされて来た仮導管の壁層構造について考えてみることにする。仮導管は大別すると一次壁と二次壁とに分けられ, 前者は仮導管細胞が形成層から分裂した直後に形成されたものであり, 後者はそれに引き続く肥大生長期に形成されたものである。更に後者は外層( $S_1$ ), 中層( $S_2$ )および内層( $S_3$ )に分けられ, 各層間には移行層が認められている。これら各壁層のうち  $S_2$  層が最も多量に存在しているため, 従来から仮導管の物理的性質の一部はこの  $S_2$  層の性質に支配されており, 他の壁層の寄与は無視でき

\* 本編の内容は著者の学位論文 (Orientation and Texture of Cellulose Crystallites in *Pinus densiflora* Wood) の一部であり, 第40回木材研究所公開講演会(昭和60年5月10日, 大阪)に於いて講演したものである。

\*\* 木材化学部門 (Research Section of Wood Chemistry)

るものと考えられて来た。

これら仮導管の各壁層は、マイクロフィブリルと呼ばれる繊維状の構造単位がランダムにあるいは秩序正しく配列して出来たシート状の集合体である。木材の一部の物理的性質と構造単位との関係を調べた研究からは、このマイクロフィブリルの配列状態がそれらの性質に大きな影響を与えていることがわかった（則元ほか 1981）。それ故にこのマイクロフィブリルの性質と配列状態を定量的に評価することが出来れば、木材の一部の物理的性質を定量的に評価することが可能となるはずである。

そこでこのマイクロフィブリルの性質を決定する因子について考えて見る。マイクロフィブリルは主としてセルロース微結晶より構成された微細な繊維素であるから、マイクロフィブリルの性質はそこでのセルロース微結晶の性質と配列状態で決定される。しかしながら、マイクロフィブリルは微細な繊維素であるが故に、その中でセルロース微結晶がどのように配列しているかを直接測定することは技術的に困難である。それ故にセルロース微結晶の性質をもとに、マイクロフィブリルの性質を記述することは出来ないが、木材全体としてのセルロース微結晶の配列状態は直接測定することが出来るから、セルロース微結晶の特定の性質をもとに、この性質に基づく木材全体としての特質を論じることが出来る。そのためには木材セルロースの微結晶の性質とその三次配向分布がわかればよい。そこで我々は木材セルロースのキャラクタリゼーションと配向分布の測定を行なうことにした。

セルロースの多結晶集合体である木材中のセルロース微結晶の配向評価を試みた研究は従来から数多くある。これらの研究で用いられた配向状態の測定法には、顕微鏡による直接観察に基づく方法（Wardrop 1954, 原田ほか 1958）、複屈折法に基づく方法（Preston 1952, Wardrop 1954）、あるいはX線回折法に基づく方法（Preston 1952, Wardrop 1954, 岡野 1972, 仁田ほか 1973）等があげられる。しかしながらこれらの研究は主として木材セルロースの配向状態の一断面の平均的状态を扱っているにすぎなかった。これらの手法のうち電子顕微鏡を含む顕微鏡による直接的観察法はマイクロフィブリルのオーダーの配向状態を観察するのに最も適した方法ではあるが、微結晶のようなオーダーの配向状態に関しては微結晶粒子の配列状態は分かっても特定の結晶主軸の配向状態までは観察することはできない。また複屈折法は結晶領域のみならず非晶領域をも含めたセルロース分子鎖全体の平均的配向状態を測定できる点で極めて優れた手法ではあるが、その測定データの解析に於いて形態複屈折の項の評価が極めて難しく、実用的でない。その点、X線回折法は非晶領域の評価こそ出来ないが結晶領域からの情報を分離するのが極めて容易であり、結晶領域の評価を容易に行なうことが出来る点と結晶領域の配向分布そのものを得ることの出来る点で有用である。木材の物理的性質の多くが木材セルロースの微結晶の性質に由来していることから我々は容易に結晶領域の情報を得ることの出来るX線回折法を利用することにした。

X線回折法による微結晶の配向状態の測定法には写真法とディフラクトメーター法とがあるが、後で述べるように写真法には致命的な欠陥が含まれているため、我々はディフラクトメーター法により配向状態を測定した。ディフラクトメーター法による微結晶の配向状態の測定法としては従来から金属組織の研究に利用されて来た極点図法（Cullity 1959）が最も有効であることが明らかとなった。しかしながら、金属中の微結晶と木材中のセルロース微結晶とでは微結晶の大きさ、その完全さ、X線との相互作用、バックグラウンド散乱の大きさ等にあまりにも差がありすぎるため、この極点図法をそのまま木材セルロースの配向状態の測定に適用することは出来ない。そこでこの極点図法をセルロース微結晶の配向状態の測定に適用できるように修正し、モデル物質としてのパロニアセルロースに適用し、この修正した手法の妥当性を確認した上で更に木材セルロースに適用できるように細かな修正を加えた。このようにして修正した手法を用いて針葉樹であるアカマツ材中のセルロース微結晶の配向分布を測定し配向評価を行なった。また、それとともにアカマツセルロースのキャラクタリゼーションも同時に行なった。そしてこれらの結果をもとに、木材セルロースの特殊性についても考察してみた。

## X線回折理論とその応用

### 1. 単結晶によるX線回折

#### (1) 結晶によるX線の散乱

結晶によるX線の散乱は現象論的には Fig. 1-1 に示したような格子面による単なる反射と考えてもさし

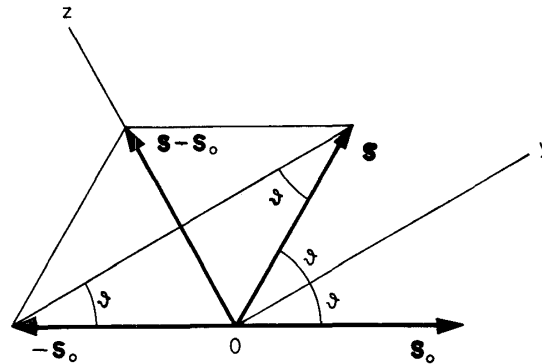


Fig. 1-1. Reflection of x-ray on lattice plane.

つかえない。Fig. 1-1 に於いて、格子面は  $xy$  平面上にあり、 $s_0, s$  をそれぞれ入射X線および散乱X線にそった単位ベクトルとし、その散乱角を  $\chi$  ( $=2\theta$ ,  $\theta$ : Bragg angle) とすると式 (1-1) の関係が得られる。

$$\begin{aligned} |s - s_0| &= 2 \cdot \sin \frac{\chi}{2} \\ &= 2 \cdot \sin \theta \end{aligned} \quad (1-1)$$

この式 (1-1) は散乱したX線の波の位相が一致している時にのみ生じる反射であると仮定することにより幾何学的に説明を加えることが可能であるが、このままではその物理学的過程を説明することは出来ない。厳密な議論を行なうためにはX線を照射した結晶内の全ての点からの二次波を考える必要がある (Vainshtein 1963)。そこで、結晶中の第  $(p, q, r)$  番目の単位格子中の第  $j$  番目の原子の位置を考えて見る (Fig. 1-2)。

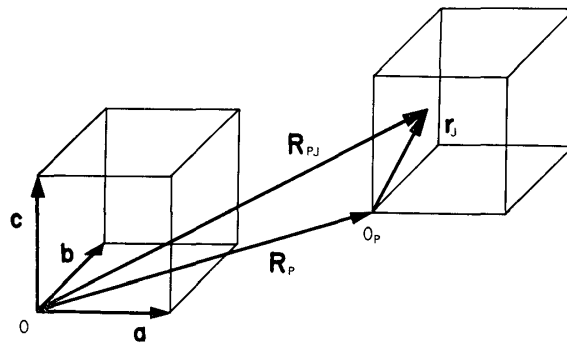


Fig. 1-2. Positional vector for  $j$ -th atom in  $(p, q, r)$  unit cell.

ここで結晶内に固定した座標系の原点を  $O$  とし、この座標系に於ける第  $(p, q, r)$  番目の単位格子の原点を  $O_p$  とした時の原点  $O$  に対する  $O_p$  の位置ベクトルを  $R_p$  とし、この単位格子中の第  $j$  番目の原子の原点  $O_p$  に対する位置ベクトルを  $r_j$  とした時、式 (1-2) および式 (1-3) を得る。

$$R_p = p \cdot a + q \cdot b + r \cdot c \quad (1-2)$$

$$r_j = x_j \cdot a + y_j \cdot b + z_j \cdot c \quad (1-3)$$

ここでベクトル  $a, b, c$  はそれぞれ単位格子の  $a$  軸,  $b$  軸,  $c$  軸方向の単位ベクトルであり、 $p, q, r$  は結

晶の原点  $O$  に対する任意の単位格子の原点  $O_p$  の座標値であり、 $x_j, y_j, z_j$  は任意の単位格子の原点  $O_p$  に対するその単位格子中の第  $j$  番目の原子の座標値であるとする。式 (1-2) および式 (1-3) より任意の単位格子中の第  $j$  番目の原子の原点  $O$  に対する位置ベクトルは式 (1-4) で与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{pj} &= \mathbf{R}_p + \mathbf{r}_j \\ &= (p+x_j) \cdot \mathbf{a} + (q+y_j) \cdot \mathbf{b} + (r+z_j) \cdot \mathbf{c} \end{aligned} \quad (1-4)$$

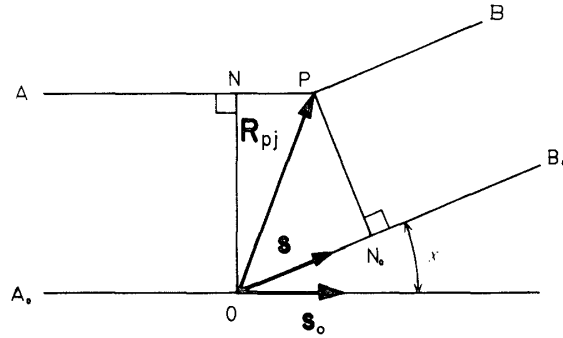


Fig. 1-3. Path differences between x-rays diffracted at points  $O$  and  $P$ .

ここで、この第  $j$  番目の原子により散乱された二次X線波と結晶の原点  $O$  上にある原子により散乱された二次X線波との間の行路差を考えてみる。Fig. 1-3 から分かるようにこの行路差は式 (1-5) で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta_{pj} &= ON_0 - PN \\ &= (\mathbf{R}_{pj} \cdot \mathbf{s}) - (\mathbf{R}_{pj} \cdot \mathbf{s}_0) \\ &= \mathbf{R}_{pj} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \end{aligned} \quad (1-5)$$

したがって、 $A_0OB_0$  の方が  $APB$  よりも式 (1-5) で与えられる行路差だけ長いことになり、 $O, P$  両点で散乱された二次波の間にはこの行路差分だけの位相のずれが生じている。そこで、この第  $j$  番目の原子により散乱された二次波の振幅を考えてみる。この振幅は式 (1-6) で与えられる。

$$\phi_j = \sqrt{I_e} f_j \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} \{ \mathbf{R}_{pj} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \} \right\} \quad (1-6)$$

ここで、 $I_e$  は電子一個による散乱強度、 $f_j$  は第  $j$  番目の原子の持つ電子数、 $i$  は虚数単位である。 $I_e$  の値は (1-7) で与えられる。

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos^2(2 \cdot \theta)}{2} \quad (1-7)$$

ここで、 $I_0$  は偏光していない入射X線の強度、 $e$  は電子の電気素量、 $m$  は電子の質量、 $c$  は光の速度、 $r$  は散乱方向での散乱原子からの距離である。結晶による散乱二次波の振幅はこの一個の原子による散乱二次波の振幅を全ての原子について重ね合わせればよいから式 (1-8) で与えられる。

$$\psi = \sqrt{I_e} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_j f_j \exp \left\{ \frac{2\pi i}{\lambda} \{ \mathbf{R}_{pj} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \} \right\} \quad (1-8)$$

ここで、ベクトル  $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$  を逆格子ベクトル  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  で展開する時、その展開係数を式 (1-9) のようにすると

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a} &= \xi \lambda \\ (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{b} &= \eta \lambda \\ (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{c} &= \zeta \lambda \end{aligned} \right\} \quad (1-9)$$

式 (1-10) を得る。

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \xi \cdot \mathbf{a}^* + \eta \cdot \mathbf{b}^* + \zeta \cdot \mathbf{c}^* \quad (1-10)$$

この式 (1-10) を式 (1-8) に代入すると式 (1-11) を得る。

$$\Psi = \sqrt{I_e} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_j f_j \exp \{2\pi i (p\xi + q\eta + r\zeta + x_j\xi + y_j\eta + z_j\zeta)\} \quad (1-11)$$

そして、散乱角  $\chi$  ( $=2\theta$ ) と  $\xi, \eta, \zeta$  との間には式 (1-1) と式 (1-10) より式 (1-12) の関係を得る。

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda} = |\xi \cdot \mathbf{a}^* + \eta \cdot \mathbf{b}^* + \zeta \cdot \mathbf{c}^*|^2 \quad (1-12)$$

通常の結晶に於いてはどの単位格子に於いても各原子の配列は全く同じであるから式 (1-11) 中、式 (1-13) で表わされる項は共通項として括り出すことが出来る。

$$F(\xi, \eta, \zeta) = \sum_j f_j \exp [2\pi i (\xi x_j + \eta y_j + \zeta z_j)] \quad (1-13)$$

式 (1-13) で表わされる項は構造因子 (structure factor) あるいは構造振幅 (structure amplitude) と呼ばれる。そこで、式 (1-11) は式 (1-14) のように書き変えることが出来る。

$$\Psi = \sqrt{I_e} F(\xi, \eta, \zeta) \sum_p \sum_q \sum_r \exp \{2\pi i (p\xi + q\eta + r\zeta)\} \quad (1-14)$$

結晶全体による二次波の振幅を計算するために、ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  の方向に単位格子がそれぞれ  $L, M, N$  個並んでおり、それぞれの方向の稜の長さが  $La, Mb, Nc$  であるような平行六面体を考えてみる。但し、結晶形態因子 (crystal form factor) は無視出来るものと仮定する。この時、 $p, q, r$  についての求和は互いに独立であるから式 (1-14) は式 (1-15) のように変形出来る。

$$\begin{aligned} \Psi &= \sqrt{I_e} F(\xi, \eta, \zeta) \cdot \sum_{p=0}^{L-1} \exp (2\pi i p\xi) \cdot \sum_{q=0}^{M-1} \exp (2\pi i q\eta) \cdot \sum_{r=0}^{N-1} \exp (2\pi i r\zeta) \\ &= \sqrt{I_e} F(\xi, \eta, \zeta) \frac{\sin \pi L\xi}{\sin \pi\xi} \frac{\sin \pi M\eta}{\sin \pi\eta} \frac{\sin \pi N\zeta}{\sin \pi\zeta} \exp [\pi i \{(L-1)\xi + (M-1)\eta + (N-1)\zeta\}] \end{aligned} \quad (1-15)$$

したがって、回折強度  $I(\xi, \eta, \zeta)$  は式 (1-16) で表わされる。

$$\begin{aligned} I(\xi, \eta, \zeta) &= \Psi \cdot \Psi^* \\ &= I_e F(\xi, \eta, \zeta) \cdot F^*(\xi, \eta, \zeta) \frac{\sin^2 \pi L\xi}{\sin^2 \pi\xi} \frac{\sin^2 \pi M\eta}{\sin^2 \pi\eta} \frac{\sin^2 \pi N\zeta}{\sin^2 \pi\zeta} \end{aligned} \quad (1-16)$$

式 (1-16) に於ける三角関数の項 (式 (1-17)) は Laue の回折関数と呼ばれている。

$$\frac{\sin^2 \pi L\xi}{\sin^2 \pi\xi} \frac{\sin^2 \pi M\eta}{\sin^2 \pi\eta} \frac{\sin^2 \pi N\zeta}{\sin^2 \pi\zeta} \quad (1-17)$$

Laue の回折関数の値は式 (1-18) の条件下で式 (1-19) で表わされる極大値を取る。

$$\xi = h, \eta = k, \zeta = l \quad (h, k, l : 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-18)$$

$$(\text{Laue の回折関数の極大値}) = L^2 M^2 N^2 \quad (1-19)$$

式 (1-17) は  $L, M, N$  の値が十分大きければ式 (1-18) の条件以外の位置ではその値が非常に小さく、無視出来るようになる。式 (1-18) の条件下では式 (1-19) より式 (1-20) が成立する。

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a} &= h\lambda \\ (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{b} &= k\lambda \\ (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{c} &= l\lambda \end{aligned} \right\} \quad (1-20)$$

以上のことから、結晶からの散乱二次波の観測地点に於いて、ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  の三方向に於ける行路差が入射 X 線の波長の整数倍の時に散乱強度が極大となることが分かる。式 (1-20) の関係を Laue の反射条件 (Laue condition) と呼び、 $h, k, l$  を Laue の次数 (Laue order) と呼ぶ。

(2) Ewald の反射球と Bragg の反射条件

式 (1-20) をもとに式 (1-10) を書き変えると式 (1-21) を得る。

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^* \quad (1-21)$$

式 (1-21) の関係は Fig. 1-4 で表わされ、式 (1-22) の関係を得る。

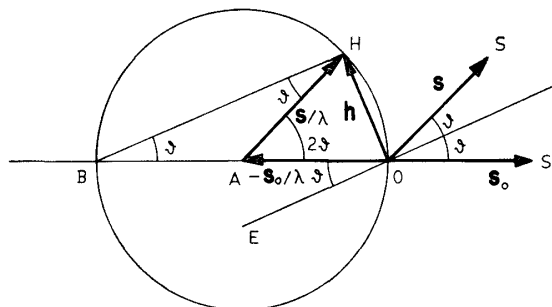


Fig. 1-4. Schematic representation of Laue condition and Ewald's sphere.

$$\begin{aligned}\vec{OH} &= \vec{OA} + \vec{AH} \\ &= -\frac{\mathbf{s}_0}{\lambda} + \frac{\mathbf{s}}{\lambda} = \mathbf{h}\end{aligned}\quad (1-22)$$

Fig. 1-4 に於いて、点  $A$  を中心とした半径  $1/\lambda$  の球を Ewald の反射球 (Ewald's sphere) と呼ぶ。Fig. 1-4 から分かるように Laue の反射条件を満たす格子面 ( $hkl$ ) の逆格子点  $H$  は Ewald の反射球上に乗っており、逆に格子面 ( $hkl$ ) の逆格子点  $H$  が Ewald の反射球上に乗っておれば、その格子面 ( $hkl$ ) は Laue の反射条件を満たしていることが分かる。ここで、この格子面 ( $hkl$ ) の面間隔を  $d$  とすると Fig. 1-4 より式 (1-23), 式 (1-24) の関係を得る。

$$OH = OB \sin \theta = (2/\lambda) \sin \theta \quad (1-23)$$

$$OH = |\vec{OH}| = |\mathbf{h}| = 1/d \quad (1-24)$$

したがって、式 (1-23), 式 (1-24) より式 (1-25) を得る。

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = \lambda \quad (1-25)$$

式 (1-25) の関係は Bragg の回折条件 (Bragg's condition of reflection) と呼ばれている。

## 2. 多結晶集合体に於ける格子面の配向と Ewald の反射球

多結晶集合体中の各微結晶の特定の格子面 ( $hkl$ ) に対応する逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の配向分布は平行移動することにより Fig. 1-4 に於ける点  $O$  の周りの配向分布として表わすことが出来る。そして、この逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の配向分布は格子面 ( $hkl$ ) の配向分布と等価である。ここで、Fig. 1-4 に於いて点  $O$  を中心として半径  $|\mathbf{h}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$  の球を考え、これを投影球 (reference sphere) と呼ぶことにする。この時、格子面 ( $hkl$ ) の配向分布は逆ベクトル ( $hkl$ ) の先端の点、即ち投影球上の点の分布で置き換えることが出来る。したがって、投影球上のこの点の分布を知ることが出来れば格子面 ( $hkl$ ) の配向分布が分かることになる。

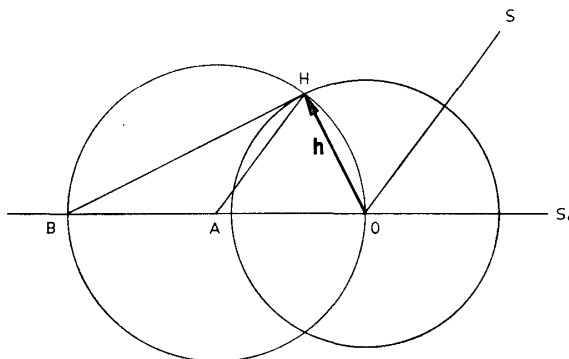


Fig. 1-5. Schematic representation of Laue condition.

(Cullity 1956)。

Fig. 1-5 に於いて, Laue の反射条件を満たす逆ベクトルを考えると, それは投影球と Ewald の反射球の交線である反射円と呼ばれる円周上にその先端を持つ逆ベクトルに限られることが分かる。したがって, ある一定の方向から X 線を照射して得られる X 線回折写真上の回折パターンはこの反射円上の配向分布に対応したものであり, 投影球上の配向分布の一断面を表わしているにすぎないことが分かる。それ故に逆ベクトル ( $hkl$ ) の全ての先端の点の投影球上での配向分布を知るためには投影球のあらゆる方向から X 線を照射して数多くの X 線回折パターンを得ることが必要である。そのためには試料を点  $O$  の周りに三次元的に回転させなければならない。

### 3. 高分子物質の結晶化度

#### (1) 高分子の X 線回折

内部構造が無秩序であるような非晶性の物質からの X 線回折が散漫なハローと呼ばれるパターンを示し, 一方, 秩序だった内部構造を持った結晶性の物質からの X 線回折が鋭い回折スポットを与えることは良く知られている。このことは X 線回折法により物質の内部の秩序状態をある程度識別できることを意味している (Alexander 1973)。

ところで, セルロース等の高分子物質の X 線回折パターンを見てみると鋭い孤立した回折スポットと散漫なハローの二つの成分を含んでいることがわかる。このことからセルロースを含む高分子物質が秩序状態の良い結晶領域と無秩序状態の非晶領域の二つの領域から構成されているとする二相説の概念が生まれて来た。そして, この概念にもとずき高分子物質のキャラクタリゼーションに於ける一つの指標として結晶化度の概念が考えられ, 高分子物質の全体の中に占める結晶領域の重量分率として定義された。しかしながらその後, この二相説では説明できない実験事実が続々と発見され, 結晶領域と非晶領域を明瞭に区別することの不自然さが指摘されるようになって来た。そこで, 結晶領域と非晶領域をことさらに区別することなく, 高分子物質の内部の秩序状態は連続的に変化しているものとして総合的に取り扱うパラクリスタリン説 (Hosemann 1967) と呼ばれる概念が提案され一般に受け入れられて来た。この考え方に従うと結晶化度の概念は意味がないことになるが, この結晶化度の値は現象論的には高分子物質の物理的性質と良い相関関係にある (Alexander 1973) ことから依然として高分子物質のキャラクタリゼーションに於ける一つの指標として用いられている。

#### (2) 結晶化度

X 線結晶学の分野に於いては X 線的結晶化度として高分子物質の結晶化度を全散乱強度に対する結晶散乱強度の分率として近似的に式 (1-26) により表わされている。

$$(\text{結晶化度}) = \frac{(\text{結晶性散乱強度})}{(\text{全散乱強度})} \quad (1-26)$$

この場合の結晶性散乱強度とは高分子物質の中で X 線が孤立した比較的鋭い回折を与え得るほど秩序状態の良い部分からの積分回折強度であり, 全散乱強度とは高分子物質全体により回折される積分回折強度である。結晶性の散乱強度は全散乱強度から非晶性の散乱強度を差し引けばよい訳であるが, 実際には同一物質の完全非晶試料が得られない限り結晶性の積分回折強度を見積ることは極めて難しい。そこで, 便宜的に回折強度分布を適当な関数で近似し最小二乗法を用いて数学的に分離することになる。木材中のセルロースのように比較的結晶性の低い高分子では Gauss 関数に近似されることが多い。

### 4. 微結晶のサイズ

式 (1-16) より明らかなように回折ピークのラインプロファイルの広がりには微結晶のサイズ ( $L, M, N$  の値) と密接な関係を持っている。Scherrer は式 (1-17) の Laue の回折関数の代わりに Gauss 関数を用いて関数近似することにより (式 (1-27)) 式 (1-28) の関係を導いた (Scherrer 1918)。



$$L^2 M^2 N^2 \exp \{-\pi(L^2 \xi^2 + M^2 \eta^2 + N^2 \zeta^2)\} \quad (1-27)$$

$$D_{hkl} = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta_0 \cdot \cos \theta} \quad (1-28)$$

ここで、 $D_{hkl}$  は微結晶の逆ベクトル ( $hkl$ ) 方向のサイズ、 $\beta_0$  はラディアンで表わした真のラインプロファイルの半価幅、 $\lambda$  は入射X線の波長、 $\theta$  は Bragg 角である。なお、 $\beta_0$  はラインプロファイルの観測値からスリット幅等、観測装置によるラインプロファイルの広がりを除去することにより得られる。

より厳密にはこの補正したラインプロファイルにもマイクロストレスや格子欠陥等によるラインプロファイルの広がりの影響が含まれているため、これらに対する補正を行なうべきであるが微結晶の大きさの定性的な比較のためにはそのまま式 (1-28) に代入しても十分である。

## 5. 多結晶体中の微結晶の配向

### (1) X線回折写真法により記述される結晶配向

X線回折写真法に基づく結晶配向の評価は手軽に測定実験を行なえることから従来から広く行なわれて来た (Preston 1952, Wardrop 1954, 仁田ほか 1973)。この方法は垂直透過法に基づいており、先に記したように反射円上での格子面の配向分布のみを与えているにすぎない。したがって、この方法では配向分布の全体像を掴むことは出来ないが、反射円が反射球と投影球の交線であることから、一軸配向性の試料についてのみ、その基準軸に垂直にX線を照射した場合に限って近似的に配向分布の測定に用いることが出来る。しかしながら、反射円は投影球を切る大円ではなく小円であることから次に述べるような致命的な欠陥を含んでいる (高原ほか 1965) ため厳密な意味での配向測定には用いることは出来ない。

Fig. 1-6 に於いて球面三角形  $PX_1X_3$  を考えてみる。逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  と  $X_3$  軸とのなす角  $\rho$  と Bragg

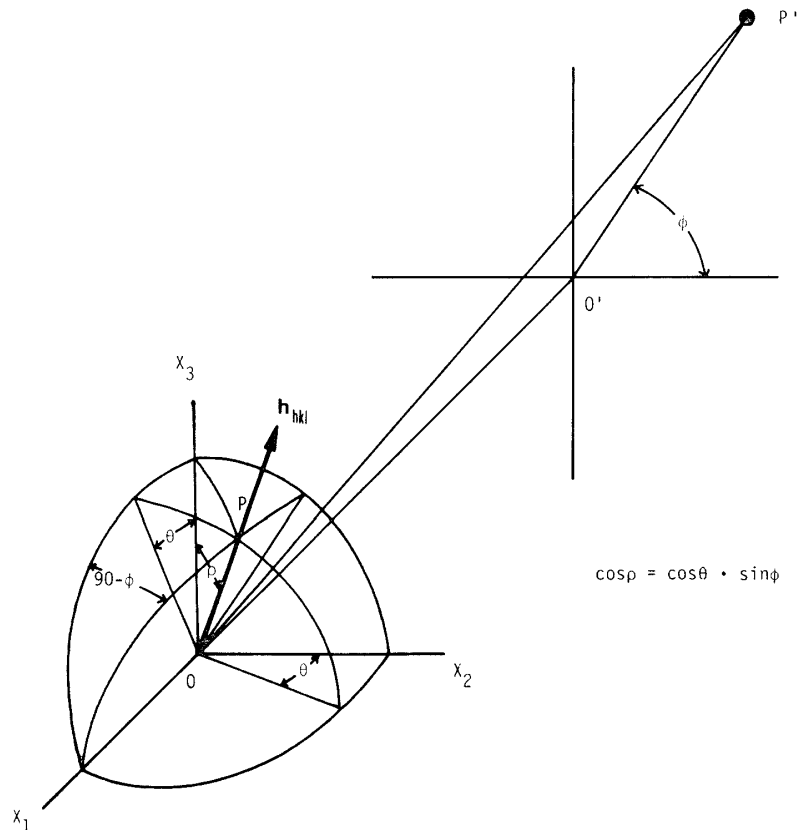


Fig. 1-6. Schematic representation of relationship between plane-normal and x-ray fiber diagram.

角  $\theta$ , 更に  $\mathbf{h}_{hkl}$  を平板フィルム上に投影した時の平板フィルム上での投影図  $OP'$  と赤道線とのなす角  $\phi$  との間には式 (1-29) の関係が成立する。

$$\cos \rho = \cos \theta \cdot \sin \phi \quad (1-29)$$

$\phi$  の変化に伴って  $\rho$  も変化するので,  $0 \leq \phi \leq \pi/2$  の範囲の  $\phi$  について考えると, 式 (1-29) より  $\rho$  の取り得る範囲が式 (1-30) に限られていることが分かる。

$$\theta \leq \rho \leq \frac{\pi}{2} \quad (1-30)$$

従って,  $0 \leq \rho \leq \theta$  の範囲の値を持った逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  は平板フィルム上には投影されないことになる。したがって, この範囲の逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  は見落されることになる。

### (2) X線回折計により記録される結晶配向

前項で述べた写真法では測定が非常に簡単であり, 投影球上の小円ではあるが, 反射円上の配向分布を一時に得ることが出来た。しかしながら, ここに述べるディフラクトメーター法は反射円上の一点の相対的な配向分布を与えるのみである。ところが, この点をうまく利用することにより投影球の大円上の配向分布とその分布点の位置をかなりの精度で測定することが可能となる。

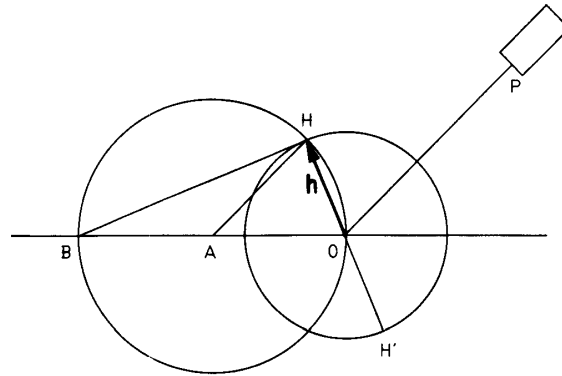


Fig. 1-7. Geometrical representation of certain reciprocal vector for which x-ray diffraction can be observed at point  $P$ .

Fig. 1-7 に於いて, 点  $H$  を先端に持つ逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の与える回折強度を点  $P$  で観測する場合を考えてみる。この場合  $OH$  は角  $BOP$  の二等分線になっている。ここで, 配向試料の基準軸の一つが  $OH$  を含む角  $BOP$  の垂直二等分面内にセットされ, この基準軸が常にこの垂直二等分面内にあるように保ちながら試料を点  $O$  の周りに回転するものとする。この時, 投影球の大円  $HH'$  上の点のみが試料の回転に伴って点  $H$  を通過することになる。したがって, カウンターを点  $P$  に固定しておけば試料の回転に伴って投影球の大円  $HH'$  上の逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の先端の分布, 即ちこの垂直二等分面内に於ける逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の配向分布を得ることが出来る。それ故に, この方法を用いると, この垂直二等分面内にセットした基準軸の周りに一軸配向性を示す試料については完全な配向分布を得ることが出来るが, 一般の配向試料についてはやはり配向分布の一断面を表わしているにすぎない。一般の配向試料については更に試料をゴニオメーター軸の周りにも回転することにより, 点  $O$  の周りの投影球上の全ての大円が点  $H$  を通過するようにすることが出来る。こうすることにより投影球上の全ての逆ベクトルの先端の点の分布を得ることが出来る。

### (3) 極点図法

ここに述べる極点図法は投影球上の全ての点に於ける配向分布密度を得るために考案された測定法である。この手法は金属組織の研究に長年適用され, 成功を修めて来たが, 近年, 繊維状高分子の配向状態の研究にも有効であることが認識されるようになって来た (Alexander 1973)。そこで, この手法について少し

説明を加えてみる。

格子面の方向は基準面に対する相対的な傾きによって表わされるが、格子面法線の基準軸に対する三次元的な傾き、即ちこれは格子面の逆ベクトルの傾きと等価であるが、これによっても表わすことが出来る。そして、それらの逆ベクトルは平行移動することにより結晶内の任意の一点から放射状に伸びた一組の逆ベクトルの集まりとして表わすことが出来る。そこで、この逆ベクトルの放射点を投影球の中心に一致させるとこれらの逆ベクトルは投影球の球面と交差する点の組で表わすことが出来る。この点のことを極 (pole) と呼ぶ。これらの極の投影球上に於ける位置が対応する格子面の方向を表わしており、これらの極の投影球上での分布密度がその点に対応する方向に配向した格子面の配向分布密度に対応していることは先に述べた通りである。それ故に、この投影球上の極の位置と分布密度を正確に測定し、各極間の位置関係を忠実に保ったまま極の分布密度を表現出来る方法を考えれば格子面の配向状態を図式表示出来るはずである。そのためには地理学分野で広く用いられている等角ステレオ投影を行なえばよい (Fig. 1-8, Cullity 1956)。このようにして得られた投影球上の極の分布密度の投影図を極点図と呼ぶ。

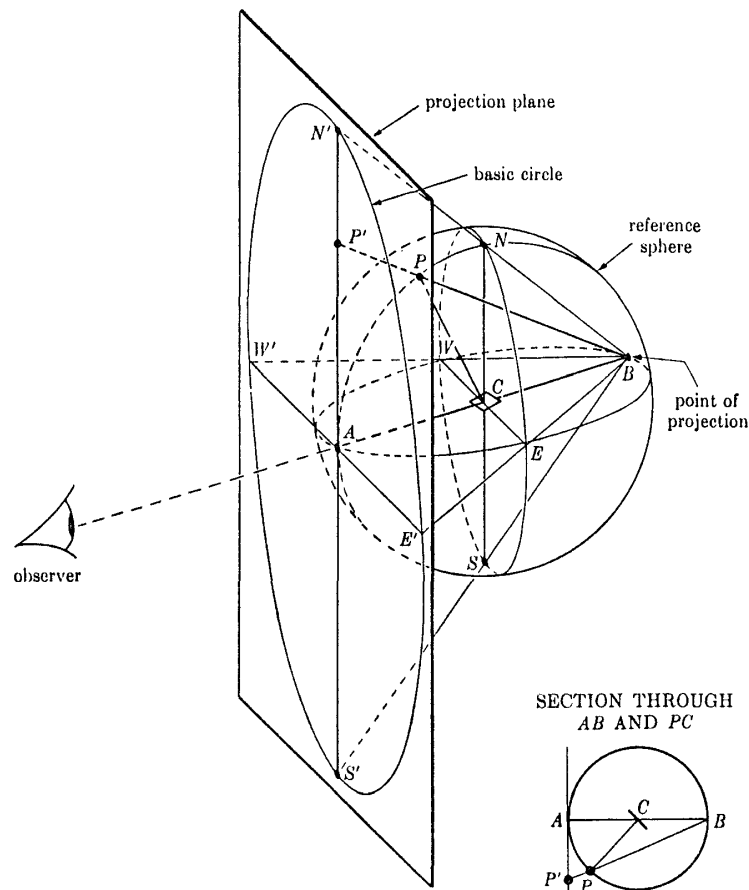


Fig. 1-8. Stereographic projection.

ここで、逆ベクトル  $h_{hkl}$  に対応する極の投影球上での球面分布密度の測定方法について考えてみる。そのためには次の透過法 (Schulz 1949a) と反射法 (Schulz 1949b) の二つの手法を組み合わせるのが最も適切であろう。以下にその測定方法を原理的に示す。

Fig. 1-9 には Schulz の透過法の原理を表わした。試料はその基準軸の一つをディフラクトメーター軸に一致させてセットし、対称透過法の試料配置に置かれている場合を基準配置として、 $\alpha=0^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$  の配

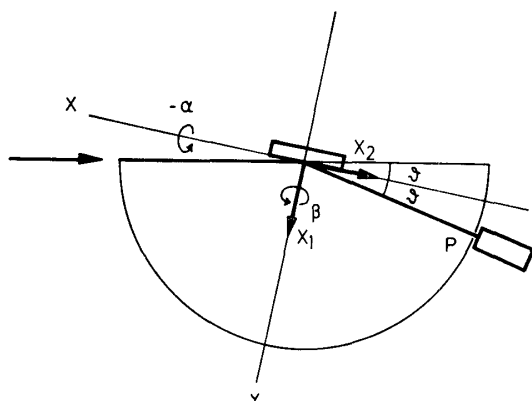


Fig. 1-9. Geometry of transmission technique

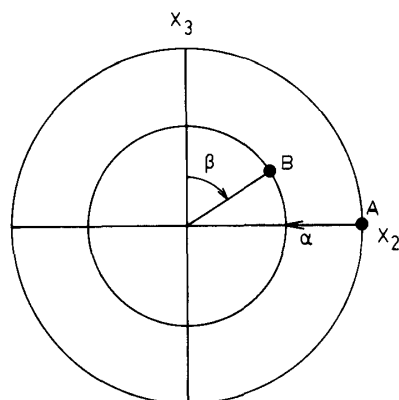


Fig. 1-10. Schematic representation of location of a pole ( $\alpha=0^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ).

置とする。なお、角度  $\alpha$  はディフラクトメーター軸の周りの試料の回転角を表わし、角度  $\beta$  は試料面法線の周りの試料の回転角を表わすものとする。ここで、カウンターを特定の格子面からの回折を捉えることの出来る配置に固定し、試料を各  $\alpha$ ,  $\beta$  の配置に回転し、特定の格子面の回折強度分布を測定すればその格子面の配向分布を求めることが出来る。ところで、この  $\alpha=0^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$  の配置に対応する投影球上の極の位置は等角ステレオ投影図上では Fig. 1-10 の点 A に対応している。

一方、Fig. 1-9 から分かるように Fig. 1-10 の中心部分に対応する試料配置では試料支持台がX線を遮ることから透過法では技術的に測定が出来なくなってしまうことが分かる。そこで、この部分の測定に対しては反射法を適用して測定しなければならない。この反射法の原理を Fig. 1-11 に示した。この手法に於いては、先の透過法の場合の試料配置の表記法と統一するために試料面法線の周りの試料の回転を角度  $\beta$  で表わし、試料面法線と直交する水平線の周りの試料の回転を角度  $\alpha$  で表わし、透過法の場合にディフラクトメーター軸に一致させた基準軸がディフラクトメーター軸に一致する場合を  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=0^\circ$  の配置とする。そして、カウンターを特定の格子面からの回折を捉えることの出来る配置に固定し、試料を各  $\alpha$ ,  $\beta$  の配置に回転して特定の格子面の回折強度分布を測定する。

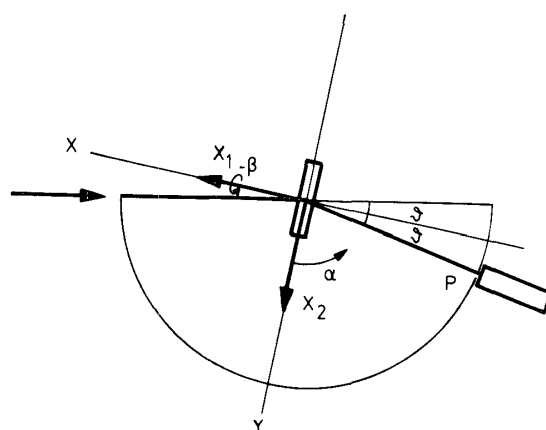


Fig. 1-11. Geometry of reflection technique for pole figure measurements.

通常、透過法は  $\alpha=0^\circ\sim60^\circ$  の範囲に対し適用され、反射法は  $\alpha=40^\circ\sim90^\circ$  の範囲に対して適用される。測定領域のオーバーラップしている  $\alpha=40^\circ\sim60^\circ$  の範囲の回折強度分布は測定方法の違いによる強度値の

基準の違いを補正するための scaling factor の算出に用いられ、全体としての統一基準に基づいた回折強度分布が求められる。

こうして求められた特定の格子面に対する三次元回折強度分布はその格子面に対応する極の投影球上での密度分布に対応している。そこでこの三次元回折強度分布を規格化して得られる極の分布密度を等角ステレオ投影図上にプロットして極点図を得る。

ここに示した極点図の測定並びに描き方は一般的な方法であり、比較的バックグラウンド散乱の影響の少ない金属多結晶体、低分子多結晶体や一部の合成高分子多結晶体の配向分布の測定にはそのまま適用できるが、バックグラウンド散乱の影響の大きな通常の高分子多結晶体に対してはそのままでは適用出来ないため、若干の改良を必要とする。

なお、各格子面の回折強度分布関数  $I_j(\alpha, \beta)$  は式 (1-31) により各格子面の配向分布関数  $N_j(\phi, \psi)$  と結び付けられる (高原 1969)。

$$N_j(\phi, \psi)d\phi = KI_j(\alpha, \beta)d\beta \quad (1-31)$$

ここで、角  $\phi$  および  $\psi$  はそれぞれ基準軸に対する極角と方位角である。

## 6. 多結晶体の配向評価

### (1) 格子面の平均的配向状態の表現法

格子面の配向状態は極点図により三次元配向分布の形で図式表示することが出来るが、その平均的配向状態は何らかの指標により定量的に数値として表現することが出来れば便利である。この目的のために、通常基準軸に対する配向分布関数の極角および方位角の方向余弦の二乗平均で表わす方法が用いられている。

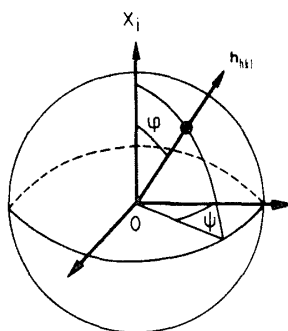


Fig. 1-12. Spherical coordinate specifying polar angle  $\phi$  and azimuthal angle  $\psi$  of a plane-normal with respect to a reference axis  $X_i$ .

まず、試料空間に Fig. 1-12 のような投影球を考え、この球面上での格子面 ( $hkl$ ) の極の密度分布を分布関数  $N(\phi, \psi)$  で表わし、立体角  $d\phi d\psi$  で囲まれる球面上の微小面積  $dA$  中に含まれる極の数を  $dN$  とすると、

$$\begin{aligned} dN &= N(\phi, \psi)dA \\ &= N(\phi, \psi) \sin \phi d\phi d\psi \end{aligned} \quad (1-32)$$

式 (1-32) を全空間に渡って積分すると投影球上にある全ての極の数  $N$  が求まる。

$$N = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \psi) \sin \phi d\phi d\psi \quad (1-33)$$

ここで、極角  $\phi$  を持つ極の方向余弦の二乗平均を考え、投影球上の全ての極に対して総和を求めると、

$$\begin{aligned} \Sigma (\cos^2 \phi) &= \sum_{\phi} \sum_{\psi} N(\phi, \psi) \cos^2 \phi \sin \phi \\ &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \psi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi d\psi \end{aligned} \quad (1-34)$$

したがって、方向余弦の二乗平均値  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  は

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi \rangle &= \frac{\sum (\cos^2 \phi)}{N} \\ &= \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \psi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi d\psi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \psi) \sin \phi d\phi d\psi} \end{aligned} \quad (1-35)$$

$\langle \cos^2 \phi \rangle$  についても同様にして式 (1-36) を得る。

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \psi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi d\psi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} N(\phi, \psi) \sin \phi d\phi d\psi} \quad (1-36)$$

このようにして求まる  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  および  $\langle \cos^2 \psi \rangle$  の値の組を用いることにより格子面の 平均的配向状態を表現することが出来る。

## (2) 結晶格子の平均的配向状態の表現

単に格子面の配向分布を求めるだけの方法では結晶主軸と一致する逆ベクトルを持つ格子面からの回折が非常に弱かったり、あるいは観測されない場合には結晶格子の配向状態を明らかにすることが出来ない。この問題を解決するため Wilchinsky は複数の格子面の平均的配向分布から結晶格子内の任意の方向についてその平均的配向分布状態を求める方法を考案した (Wilchinsky 1956)。以下にその方法を述べる。

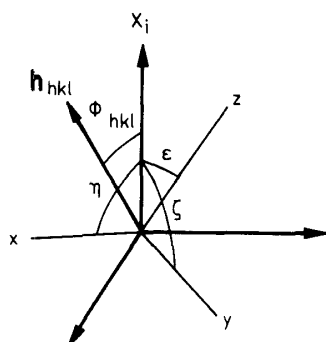


Fig. 1-13. Coordinate system used for describing a general uniaxial orientation, angular relationship between coordinate system and reciprocal lattice vector  $\mathbf{h}_{hkl}$ .

まず、Fig. 1-13 のように結晶格子に固定したデカルト座標系  $O-xyz$  を考え、それぞれの座標軸が試料の基準軸  $X_i$  となす角を  $\eta, \zeta, \epsilon$  で表わすことにする。ここで、結晶格子の三つの主軸の一つが  $z$  軸と一致し、他の二つは任意であるとする。任意の格子面 ( $hkl$ ) の逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  を考え、 $O-xyz$  座標系内の単位ベクトル ( $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ) でベクトル分解すると式 (1-37) を得る。

$$\mathbf{h}_{hkl} = e_{hkl} \cdot \mathbf{i} + f_{hkl} \cdot \mathbf{j} + g_{hkl} \cdot \mathbf{k} \quad (1-37)$$

ここで、 $e_{hkl}, f_{hkl}$  および  $g_{hkl}$  はベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の  $x, y$  および  $z$  軸に対する方向余弦である。次いで、基準軸  $X_i$  上の単位ベクトルを  $\mathbf{x}_i$  とし、 $\mathbf{h}_{hkl}$  と  $\mathbf{x}_i$  とのなす角を  $\phi_{hkl}$  とすると、式 (1-38) および式 (1-39) を得る。

$$\mathbf{x}_i = (\cos \eta) \cdot \mathbf{i} + (\cos \zeta) \cdot \mathbf{j} + (\cos \epsilon) \cdot \mathbf{k} \quad (1-38)$$

$$\begin{aligned} \cos \phi_{hkl} &= \mathbf{h}_{hkl} \cdot \mathbf{x}_i \\ &= e_{hkl} \cdot \cos \eta + f_{hkl} \cdot \cos \zeta + g_{hkl} \cdot \cos \epsilon \end{aligned} \quad (1-39)$$

ここで、式 (1-39) の両辺を二乗し、全空間に渡って平均すると式 (1-40) を得る。

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle = & e_{hkl}^2 \cdot \langle \cos^2 \eta \rangle + f_{hkl}^2 \cdot \langle \cos^2 \zeta \rangle + g_{hkl}^2 \cdot \langle \cos^2 \varepsilon \rangle \\ & + 2 \cdot e_{hkl} \cdot f_{hkl} \cdot \langle (\cos \eta) (\cos \zeta) \rangle \\ & + 2 \cdot f_{hkl} \cdot g_{hkl} \cdot \langle (\cos \zeta) (\cos \varepsilon) \rangle \\ & + 2 \cdot g_{hkl} \cdot e_{hkl} \cdot \langle (\cos \varepsilon) (\cos \eta) \rangle\end{aligned}\quad (1-40)$$

ところで、逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の基準軸  $X_i$  に対する極角の方向余弦の二乗平均値  $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$  は格子面 ( $hkl$ ) の極点図から算出することが出来る。一方、逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の座標軸  $x, y, z$  に対する方向余弦の値  $e_{hkl}, f_{hkl}$  および  $g_{hkl}$  は結晶の格子定数から算出することが出来る。したがって、式 (1-40) には未知数が六つ含まれていることになる。それ故に、互いに異なる六つの格子面について  $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$  の値を求め、方程式を立てれば結晶格子の三主軸の平均的配向状態を求めることが出来る。しかしながら、デカルト座標系  $O-xyz$  の性質から式 (1-41) が成立する。

$$\langle \cos^2 \eta \rangle + \langle \cos^2 \zeta \rangle + \langle \cos^2 \varepsilon \rangle = 1 \quad (1-41)$$

それ故に、互いに異なる五つの格子面について  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  の値を求めれば良いことになる。実際にこの方法を適用して結晶格子の平均的配向状態を求める場合には結晶格子に対するデカルト座標系の固定の仕方、結晶格子の持つ対称性、測定する結晶面の選び方により式 (1-40) の方程式の数は更に減少する。

### モデル物質としてのバロニア・セルロースの配向

セルロースマイクロフィブリルが平板リボン状の形状を持ち、その平板面が細胞壁面に平行に配列していると言う報告は一般に良く知られている (Preston 1951)。そして、セルロース微結晶に対する Meyer and Misch モデルに於ける (101) 面が多少なりとも細胞壁面に平行に配列していると言う報告も良く知られている。これらのことからマイクロフィブリル中でセルロース微結晶の (2 $\bar{2}$ 0) 面 (現在の結晶学に於ける慣例に基づくバロニアセルロースの指数付けによるミラー指数であり、過去の Meyer and Misch モデルの (101) 面に相当する。本書ではバロニアセルロースについてはこの現在の結晶学に於ける慣例に従うことにする。) は細胞壁面に平行に配列する性質を持っているのではないかと言う考えが出て来た。

藻類セルロースについてはバロニア (Sponsler 1931, Preston 1937, Frey-Wyssling 1951, 本庄ほか 1958), *Cladophoraceae* (Nicolai *et al.* 1938, Astbury *et al.* 1940, Frey-Wyssling *et al.* 1951), 緑藻類 (Kreger 1957, Frei *et al.* 1961, Nieduszyński *et al.* 1970), 褐藻類 (Nicolai *et al.* 1938, Astbury *et al.* 1940, Frey-Wyssling *et al.* 1951, Schurz 1955, Kreger 1957, Frei *et al.* 1961, Nieduszyński *et al.* 1970, Preston 1974), 紅藻類 (Preston 1974) 等に対して、セルロース微結晶が単面配向していることがX線結晶学的に示された。同様の事実は動物セルロース (Schurz 1955) およびバクテリアセルロース (Sisson 1936, Frey-Wyssling *et al.* 1951, 高井ほか 1975) に於いても認められている。更に、ラミーセルロースやコットンセルロースに於いても希硫酸による加水分解を行なった後に得られるマイクロフィブリル状の残渣中でセルロース微結晶の Meyer and Misch モデルの (101) 面が大きい方の平板面と平行であると言う事実が見ついている (Mukherjee 1953)。また同様な結果はマーセル化したセルロース繊維 (高原ほか 1968) およびセロハンシート (堀尾ほか 1947, 堀尾 1950, 高橋 1969, 松生ほか 1973, 高井ほか 1974) 等の再生セルロースに於いても認められている。それ故に、セルロース微結晶中で最もハイドロフィリックなこの面がマイクロフィブリル中で平行に配列すると言う現象は一般的な現象ではないかと思われる。しかしながらアカマツ材中ではこのような面配向の可能性を示す証拠は認められないとする報告が岡野により出された (岡野 1972)。

本章に示した研究は金属組織の研究に用いられて来た極点図法をセルロース微結晶の配向測定に適用出来るように修正するとともに、この手法をバロニアセルロースの配向測定に適用してその単面配向の様子を三次元的にとらえ、バロニアセルロースの詳細な配向評価を行なったものである。

## 1. パロニアセルロースの配向測定の方法

X線ディフラクトメトリーは特に結晶に対してのみ応答する点で微結晶の配向状態を測定する場合、複屈折法や赤外、染料二色比に比べ有利である。繊維軸に垂直にX線を照射して得た繊維図は優先配向に対する若干の情報を与えてくれるが、パロニアセルロースのようにその配向モードが複雑な二軸配向性を示すような場合には有効でない。パロニアセルロースのように二軸配向性を示す試料に対しては先に記したように三次元的な配向分布そのものを測定しなければその配向状態を捉えることは出来ない。そこで極点図法を適用し配向分布関数を求めることにした。

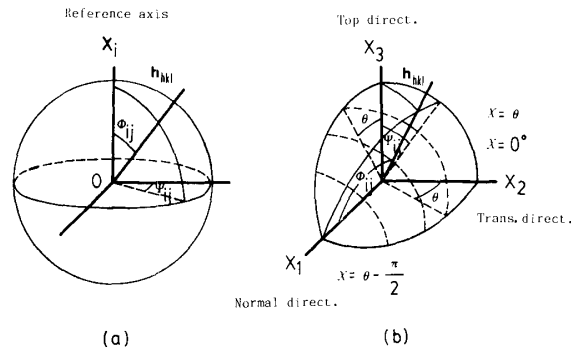


Fig. 2-1. Spherical coordinates specifying polar angle  $\phi_{ij}$  and azimuthal angle  $\psi_{ij}$  of a reciprocal lattice vector with respect to a reference axis  $\mathbf{X}_i$ .

ここで先ず、配向分布関数の求め方について記す。デカルト座標系  $O-X_1X_2X_3$  を Fig. 2-1(b) のように試料に固定した場合、 $X_1$  軸を基準軸にした時の極の密度分布  $N_j(\phi_{ij}, \psi_{ij})$  は式(2-1)により直接X線回折強度分布  $I_j(\alpha, \beta)$  と結びつけられる。

$$N_j(\phi_{ij}, \psi_{ij})d\phi_{ij}d\psi_{ij} = K \cdot I_j(\alpha, \beta)d\beta \quad (2-1)$$

式(2-1)に於ける  $I_j(\alpha, \beta)$  は通常の水平走査型のディフラクトメーターを用いて、X線ビームに対する試料の幾何学的配置を三次元的に変化させながら、各配置で  $2\theta$ -スキャンを行ない、得られた回折強度曲線に必要な補正を施し、測定を行なった幾何学的配置に於ける各結晶面の回折強度値を求め、得られた回折強度値を  $\alpha, \beta$  の関数として表現することにより求める。セルロースのようにバックグラウンド散乱の影響の大きな高分子の場合には前述のようなカウンターを固定し試料を動かすような方法では強度補正を行なうことが出来ないためにこのような方法をとらざるを得ない。ここに述べた方法の最大の欠点は測定とデーターの解析に極めて長時間と多大の労力を要すると言う点であるが、これにより測定精度は飛躍的に改善された。なお、ここで回折強度曲線に加えた必要な補正とは、バックグラウンド散乱、非晶散乱、散乱体積の変化、試料の幾何学的配置の変化によるX線の吸収の補正であり、ローレンツ因子、偏光因子、温度因子、非干渉性散乱等の補正はこの場合には影響が少ないため省略出来た。

また、本研究に於いてはパロニアセルロースの配向分布関数の持つ対称性のために測定範囲は  $0 \leq \alpha \leq \pi/2$ ,  $0 \leq \beta \leq \pi$  に限定することが出来た。この範囲の回折強度分布を測定し全体としての回折強度分布関数  $I_j(\alpha, \beta)$  を求め、得られた分布関数を規格化して配向分布関数  $N_j(\phi, \psi)$  を算出しその値を等角ステレオ投影図上にプロットし極点図を描いた。

ところで、基準軸  $X_i$  に対する平均的な二軸配向度は結晶面  $j$  の逆ベクトル  $\mathbf{h}_{hkl}$  の試料空間に於ける球面座標系内での極角  $\phi_{hkl}$  と方位角  $\psi_{hkl}$  で表わされる  $\mathbf{h}_{hkl}$  の方向余弦の二乗平均値  $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$  および  $\langle \cos^2 \psi_{hkl} \rangle$  とで表わされる (Fig. 2-1(a))。  $\langle \cos^2 \phi_{hkl} \rangle$  と  $\langle \cos^2 \psi_{hkl} \rangle$  の実測値は式(1-35)および



式 (1-36) より座標球の全表面に渡る  $\cos^2 \phi$  と  $\cos^2 \psi$  の配向分布関数による重み 因子付きの平均値として求まるので、この値 (配向係数) を算出し配向評価を行なった。

## 2. 実験方法

### (1) 試料

本研究には *Valonia macrophysa* Kützing と *Valonia forbesii* Harv. の二種類のバロニアセルロースを用いた。これらのバロニアはホルマリン水溶液 (ホルムアルデヒド/海水=1/4 v/v) 中に保存されていたものであり、クロロフィルの色彩変化を防止する目的で微量の硫酸銅が混入されていた。そこで、Bourret 等の方法に従って細胞壁を室温下0.1モルの塩酸中で6時間洗浄した後、二回蒸留した蒸留水で徹底的に洗浄し、自然乾燥させた (Bourret *et al.* 1972)。この細胞壁を四枚互いに平行に重合させ、極点図測定用の試料とした。なお、この時の個々のバロニアセルロースの方向性と重合させた時の平行度は一枚毎にX線回折パターンを撮影して確認しながら重合させていった。他の測定に対しては単一の細胞壁を用いて測定を行なった。

### (2) 測定に用いた実験装置

真空平板カメラによるバロニアセルロースのX線回折写真の撮影は島津 GX-3B 型X線回折計の線源部を用い、Warhus camera タイプの真空平板カメラを用い、そのピンホールコリメーター上に単一のバロニア細胞壁を装着して撮影を行ない、得られた回折図形のデンストメトリーは Joyce-Loebl double beam recording microdensitometer MK3 を用いて測定した。

極点図の測定は理学電機の標準型X線回折計 Geigerflex 2011B を用いて、ゴニオメーター上にマニュアルタイプの極点図形測定装置を一部改造して装着し、ニッケルフィルターを通した銅  $K\alpha$  線 (35 kV, 25 mA) を線源として測定を行なった。

### (3) バロニアセルロースの三次元配向分布の測定

極点図形測定装置に取りつけた試料を入射X線ビームに対してその幾何学的配置を三次元的に変化させることにし、各配置に於いて試料を固定し、 $2\theta$ -スキャニングを行なうことにより回折強度曲線のプロフィールを測定した。各測定は  $0 \leq \alpha \leq \pi/2$ ,  $0 \leq \beta \leq \pi$  の角度範囲で  $10^\circ$  毎の角度ステップの各試料配置に対して行なった。なお、 $\alpha=0^\circ \sim 60^\circ$  の範囲の試料配置に対しては透過法を、 $\alpha=40^\circ \sim 90^\circ$  の範囲の試料配置に対しては反射法を適用した。このようにして得られた回折強度曲線に対し、先に記した様にバックグラウンド散乱、非晶散乱、散乱体積の変化、試料によるX線の吸収の補正を加え、結晶性の回折を分離した。なお、得られた結晶性の回折ピークの内  $(2\bar{2}0)$  と  $(220)$  の二つの回折ピークは互いに重なり合っていたため、両者の回折ピークの形状がガウス関数で近似でき、しかも加成性が成り立つとして試謬法で分離した。このようにして、 $(2\bar{2}0)$ ,  $(220)$  および  $(400)$  の各回折ピークを分離し、それぞれの積分強度値を算出した。そして、得られた各回折面の積分強度値を各結晶面毎に  $\alpha$  と  $\beta$  の関数として回折強度分布関数の形で表わした。この様にして求めた回折強度分布関数に対し入射X線ビームに対する試料の幾何学的配置の違いに起因するX線の吸収および散乱体積の変化の補正を行なった。透過法により測定した回折強度分布関数に対しては式 (2-2) より算出される補正因子を用いた。

$$R = \frac{I(\alpha=\alpha)}{I(\alpha=0^\circ)} = \frac{\cos \theta [\exp\{-\mu t / \cos(\theta-\alpha)\} - \exp\{-\mu t / \cos(\theta+\alpha)\}]}{\mu t \exp\{-\mu t / \cos \theta\} [\{\cos(\theta-\alpha) / \cos(\theta+\alpha)\} - 1]} \quad (2-2)$$

ここで、 $\mu$  は試料の線吸収係数、 $t$  は試料の厚さ、 $\theta$  は Bragg の回折角、 $\alpha$  は latitude である。一方、反射法により測定した回折強度分布関数に対してはセルロースパウダーの無配向試料を用いて実測して求めた補正因子を用いた。このようにして求めた各回折ピークに対する透過法および反射法より求めた回折強度分布関数に対し、測定がオーバーラップしている  $\alpha=40^\circ \sim 60^\circ$  の範囲の試料配置に於ける値を基に scaling factor を求め、各回折ピーク毎に一つの回折強度分布関数にまとめた。こうして求めた各格子面に対する回折強度分布関数より配向分布関数を求め、極点図上にプロットした。

### 3. 結果と考察

Fig. 2-2(a) はバロニア細胞壁に垂直に X 線を入射した時、即ち through-view の回折パターンである。(220) と (400) の回折パターンからは Preston (1974) が指摘したように細胞壁中で互いにほぼ直交した二組のセルロース微結晶の配列が確認された。しかしながら、Preston 等が出現していないとした (2 $\bar{2}$ 0) の回折も弱いながら明らかに出現していた。本研究で through-view に於いてこの (2 $\bar{2}$ 0) の回折が観測されたのは真空カメラを用いたことにより空気散乱の影響を除去できたことによっている。そして、このことからバロニア細胞壁中のセルロース微結晶の (2 $\bar{2}$ 0) 面の配向度は完璧なものではなく、かなりの配向分布を持っていることが想像された。

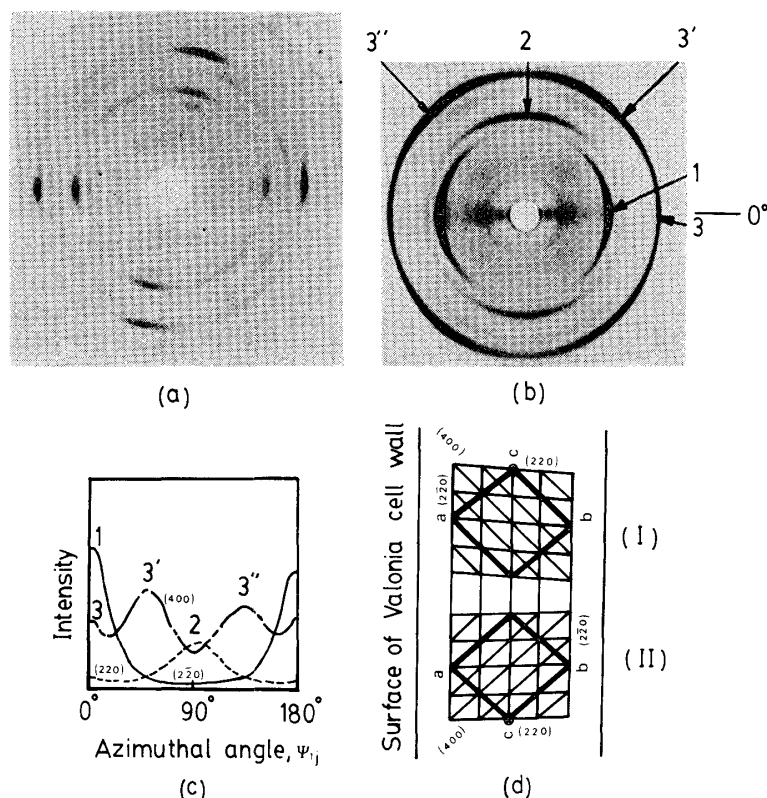


Fig. 2-2. X-ray diagrams of wall of *Valonia macrophysa* Kützling and the disposition of basal planes: (a) beam normal to wall surface (through-view pattern); (b) beam parallel to wall surface (edge-view pattern); (c) relative values of  $I(\phi, \psi)$  with respect to azimuthal angle  $\psi_{ij}$  for edge-view pattern starting from the equator, marked 0 in (b). (d) Disposition of the basal planes of the two unit cells necessary to explain (b) and (c).

Fig. 2-2(b) はバロニア細胞壁に平行に X 線を入射した時、即ち edge-view の回折パターンであり、Fig. 2-2(c) はその方位角方向のデンストメトリーである。(2 $\bar{2}$ 0) 面の回折アーク (ラベル 1) は transverse および longitudinal の両方向に並んだミクロフィブリル中のセルロース微結晶からのものであり、一方 (220) 面の回折アーク (ラベル 2) は transverse に並んだミクロフィブリル中のセルロース微結晶からのものである。しかしながら、(400) 面の回折アーク (ラベル 3, 3', 3'') はもう少し複雑である。ラベル 3 の回折アークは longitudinal に並んだミクロフィブリル中のセルロース微結晶からのものであり、ラベル

3' と 3'' の回折アーキは transverse に並んだマイクロフィブリル中のセルロース微結晶からのものである。これらの内、ラベル 3' の回折アーキは細胞壁中での単位胞の配列が Fig. 2-2(d) (I) のようなセルロース微結晶からのものであり、同様にラベル 3'' の回折アーキは Fig. 2-2(d) (II) のようなセルロース微結晶からの回折である。更に、Fig. 2-2(d) (I) の単位胞に基づいて (220) 面と (400) 面の法線のなす角を計算すると 47.1° であり、これはバロニアセルロースの edge-view から求めた値と一致していた。

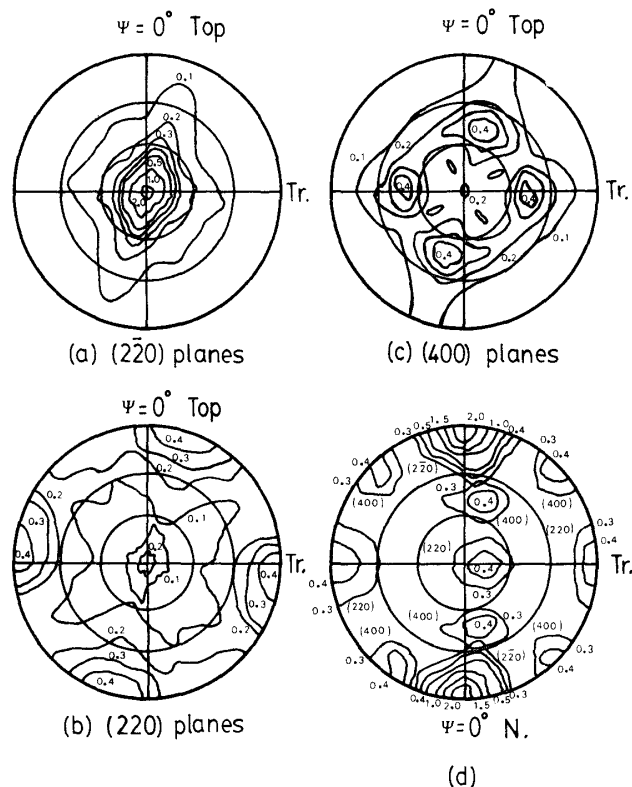


Fig. 2-3. Projection of hemisphere on  $X_2X_3$  plane showing pole distribution for: (a) (220) planes; (b) (220) planes; (c) (400) planes; and (d) projection of hemisphere on  $X_1X_2$  plane showing pole distribution for all planes.

Fig. 2-3 はバロニアセルロースの (220), (220) および (400) 面に対する極点面である。これらの図はバロニアの細胞壁面の法線方向にそった等角ステレオ投影で表わしてある。図中に示された数字は極の分布密度の比率を表わしている。(220) 面の極点面 (Fig. 2-3(a)) に於いて、極は図の中心の周りに分布しており、その極大点は図の中心に一致していた。このことはバロニア細胞壁中でのセルロース微結晶の (220) 面の配向分布の極大点の方向が細胞壁面法線方向と正確に一致していることを示している。この極の密度分布図は longitudinal 方向 (top 方向) にやや伸びた形状をしていた。これは (220) 面の極の分布の広がり、longitudinal 方向でやや大きいことを示している。(220) 面の極点図 (Fig. 2-3(b)) では四つの極大点が  $\psi=90^\circ$  の円周上にあり、それぞれ  $\psi=10^\circ, 95^\circ, 190^\circ$  および  $275^\circ$  の方向にあった。(400) 面の極点図 (Fig. 2-3(c)) では極大点は  $\psi=45^\circ$  付近の円周上で  $\psi=10^\circ, 95^\circ, 190^\circ$  および  $275^\circ$  の方向にあった。(220) 面の極点図は典型的な単面配向のパターンを示しており、(220) 面と (400) 面の極点図は二組の配向グループの存在を示していた。したがって、バロニアセルロースの配向状態は Heffelfinger と Burton (1960) の分類による単面軸配向が二重に重なり合ったものであることは明白である。互いに交差

した二組の極の分布密度極大点の組み合わせは、二組の互いに逆方向に配列したセルロース微結晶の配向グループの存在を示している。即ち、同一配向グループに属するセルロース微結晶の集合の中には微結晶の方向性が互いに逆方向であるような二種類の配向モードが含まれていることが示されている。また、(220)面と(400)面の極の分布密度は $\psi=90^\circ$ と $275^\circ$ の領域よりも $\psi=10^\circ$ と $190^\circ$ 設領域の方が高くなっていた。このことはマイクロフィブリル内のセルロース微結晶の充填密度が longitudinal の方向よりも transverse の方向で高いことを示している。更に、(220)面、(400)面ともに longitudinal 方向と transverse 方向の中間的な方向で一部分布密度のやや高い部分が認められたが、この事実は Preston が予想した第三のマイナーなセルロース微結晶の配向グループの存在の可能性 (Preston 1974) に対し実験的根拠を与えている。Fig. 2-3(d) に示したもう一つの極点図を描くことにより、極点図を一つにまとめて示した。この図は longitudinal 方向にそった等角ステレオ投影図として示した。この等密度プロットに於いては(220)面の極が座標球の赤道面上に集中していることがよく分かる。一方、(220)面と(400)面の極が数箇所分散していることがよく分かる。このプロットに於ける(220)面と(400)面の極の分布のパターンからは先程の Fig. 2-2(d) のバロニア細胞壁中での微結晶の走行方向についてのモデルが明確に支持されている。ここに得られたバロニアセルロースの極点図に含まれている情報を単的に把握するためにその二軸配向度を図式表示する方法を取った。二軸配向度の表示は $\langle \cos^2 \phi_{1j} \rangle$ 、 $\langle \cos^2 \phi_{2j} \rangle$  および  $\langle \cos^2 \phi_{3j} \rangle$  の三つの値を用いて行なった。これらの値は Fig. 2-4 に示した正三角形座標 (Desper *et al.* 1966) 上の点の座標を決定し

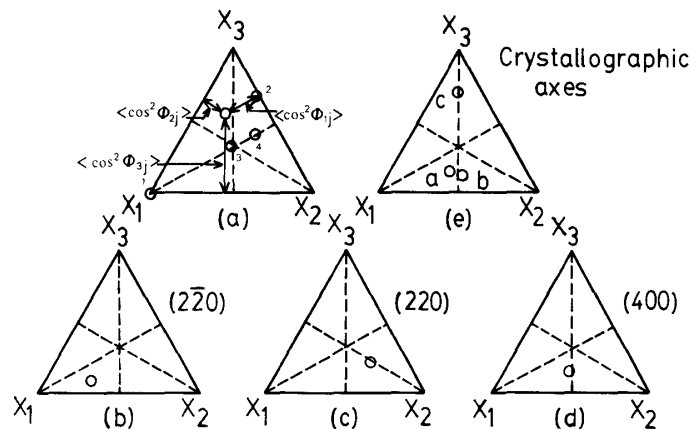


Fig. 2-4. Equilateral triangle diagrams representing degree of biaxial orientation of the longitudinally aligned *Valonia* cellulose crystallites in terms of three quantities,  $\langle \cos^2 \phi_{1j} \rangle$ ,  $\langle \cos^2 \phi_{2j} \rangle$ , and  $\langle \cos^2 \phi_{3j} \rangle$ .

ている。この三つの値の間にはデカルト座標系の性質から式 (2-3) が成立する。

$$\langle \cos^2 \phi_{1j} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{2j} \rangle + \langle \cos^2 \phi_{3j} \rangle = 1 \quad (2-3)$$

したがって、互いに独立であるのは三つの内、二つであるから他の一つは式 (2-3) から算出した。Fig. 2-4 の正三角形  $X_1X_2X_3$  内の点  $(hkl)$  の座標はミラー指数  $hkl$  と試料の持つ配向特性に依存している。例えば Fig. 2-4(a) に於いて頂点  $X_1$  上の点 1 は完全に  $X_1$  軸に平行な配向状態を表わしており、辺  $X_2X_3$  上の点 2 は  $X_1$  軸に完全に垂直な配向状態を表わしている。また、ランダムな配向状態を持つ格子面に対する点は  $(1/3, 1/3, 1/3)$  の座標点上の点 3 で表わされ、一方  $X_1$  軸に対し、一軸配向であるような配向モードを持つ格子面に対する点は角  $X_3X_1X_2$  の二等分線上の点 4 で表わされる。

Fig. 2-4(b)~(d) はバロニア細胞壁中で longitudinal 方向に配列したマイクロフィブリル中のセルロース微結晶の(220)、(220)および(400)面の二軸配向度を表示したものである。Fig. 2-4(b) から分かる

ように  $(2\bar{2}0)$  面は  $X_3$  軸 (top 方向) とほぼ直交しており,  $X_1$  軸方向 (normal 方向) に選択的に片寄っている。一方, Fig. 2-4(c) から分かるように  $(220)$  面は  $X_2$  軸 (transverse 方向) の周りに一軸配向性を示しており,  $X_2$  軸方向に選択的に片寄っている。そして, Fig. 2-4(d) より分かるように  $(400)$  面は  $X_3$  軸の周りにほぼ一軸配向または  $X_1$  軸と  $X_2$  軸の中間的な方向に選択的に片寄っていることが示されている。

Fig. 2-4(c) は longitudinal 方向に配列したマイクロフィブリルの配向グループの中でセルロース微結晶の結晶三主軸がどのような平均的配向状態にあるかを示したものである。 $a$  軸および  $b$  軸は  $X_3$  軸と直交しており, とともに  $X_1$  軸と  $X_2$  軸のほぼ中間にあるが,  $a$  軸はやや  $X_1$  軸方向に,  $b$  軸はやや  $X_2$  軸方向に片寄っているのが分かる。一方,  $c$  軸 (繊維軸) は  $X_3$  軸方向に優先的に片寄っているのが示されている。これら結晶三主軸の配向状態は Fig. 2-2(d) に示したバロニアセルロースの微結晶の配向モデルと完全に一致している。同様の議論は transverse 方向に配列したマイクロフィブリルの配向グループ中のセルロース微結晶についても単に  $X_2$  軸と  $X_3$  軸を入れ替えるだけで同様に成り立つ。

以上のことから, X線回折写真のみを根拠とした不完全な実験結果のみに基づいて類推されたにすぎなかったバロニアセルロースの面配向説に完璧な実験的根拠を与えることが出来た。そして, 更にバロニアセルロースの詳細な配向状態を明らかにしマイクロフィブリルの各配向グループの中には走行方向が互いに逆方向であるようなセルロース微結晶の二種の配向モードが含まれていることが明らかとなり, バロニアセルロースの完全な配向モデルを与えることが出来た。

### 木材セルロースのキャラクタリゼーション

高分子多結晶体の機械的性質に影響する構造的因子にはそれを構成する分子の形と大きさ, 分子量, 分子量分布, 結晶化度, 微結晶のモルホロジーおよび結晶配向等が考えられる (Nielsen 1975)。多結晶集合体に於けるこれらの構造的因子と機械的性質との間の関係を扱った研究は従来から数多くなされて来た (Ward 1962, Pinnock *et al.* 1966, 野村ほか 1969) が, これらの間の関係に満足な説明を与えることの出来た報告は極めて少ない。このことは多結晶集合体の一つである木材に於いては特に顕著である。これは木材が複合物質であるため, その構造的因子並びにそれに起因する機械的性質およびその両者の間の関係を特定するのが極めて困難であることによっている。

木材の持つ特性が種々雑多であることはその生育条件を一定に保つことが困難であることによっている。このことは逆に構造特性のバラエティーを調べるのには適しているけれども, 木材が種々雑多な成分からなる複合物質であるが故にその解釈にはかなりの困難が付きまとっている。本研究ではアカマツの圧縮アテ材, 正常材およびオポジット材についてそれらの種々の構造的因子を調べることにした。

アテ組織を含む木材は通常屈曲した部分にアテ組織を含んでいる。この屈曲は草本科植物の場合のような反対側の組織との間の longitudinal 方向の分裂速度の差によって生じているのではない。このことは二次木部が形成される時に longitudinal 方向に伸張生長が起こることからも理解できる。アテ材部に於ける屈曲は二次木部の伸張生長期に於ける樹幹中での配向運動にそのプロセスが起因しており, 樹幹はアテ組織を形成して伸張したり, 収縮したりすることにより内部応力を受けている (Wardrop 1964)。内部応力を受けた状態で二次組織が形成される時にはその応力の影響を最小限に留めるような形態がとられる。その時に形成された木材の機械的性質もその影響を大いに受けている筈である。

本研究の目的は木材の機械的性質に大いに影響を与えている構造的因子について, 材の性格によるその違いを明らかにすることであり, 我々はこれらの因子としてセルロースの重合度, 結晶化度, 微結晶の大きさおよび結晶配向の諸因子について検討することにした。

## 1. 実験方法

### (1) 試料

京都大学農学部附属上賀茂演習林産のアカマツ材を用いた。このアカマツ材は演習林の山頂付近に生育し、頻繁に強風下にさらされていたため樹幹にはいたるところに多量のアテ組織が形成されていた。試片は樹幹のあらゆる部分から採取し、アテ材、正常材およびオボジツ材に分類して供試した。重合度と結晶化度の測定には40～80メッシュに粉碎した木粉を調製して供試し、一方結晶配向および微結晶のサイズの測定には20 mm (W)×20 mm (L)×1 mm (T)のサイズの試片を調製して供試した。

### (2) セルロースの重合度の測定

木粉をKlauditzの方法(Klauditz 1957)で脱リグニン処理し、AlexanderとMitchellの方法(Alexander *et al.* 1949)でニトロ化し、GoringとTimellの方法(Goring *et al.* 1960)に従って*n*-酢酸ブチルに溶解し、30°Cで極限粘度を測定した。なお、せん断に対する補正は行なっていない。試料の窒素含有量は12.0～14.0%の間にあった。ニトロセルロースの窒素含有量は溶液の粘度に大きな影響を与えている(Lindsley *et al.* 1953)ので求められた全ての極限粘度値 $[\eta]$ を式(3-1)のLindsleyとFrankの実験式に基づき三置換体についての極限粘度値に補正した。

$$\log \frac{[\eta]_T}{[\eta]} = \log f_x + (14.15 - x) \cdot B \quad (3-1)$$

ここで、 $f_x (=1.833 - 0.0589 \cdot x)$ は任意の分子量を持つセルロースの三置換体に対する値からのずれを説明するための値であり、 $x$ は試料の窒素含有率、 $B$ は実験定数であり0.114の値を持っている。三置換体基準に補正された極限粘度値を基に式(3-2)のGoringとTimellの式(Goring *et al.* 1960, 1962)に基づきセルロースの重合度を算出した。

$$\log [\eta]_T = 0.5719 \cdot \log \overline{DP} + 0.5556 \quad (3-2)$$

### (3) 測定に用いたX線回折装置

X線回折強度を測定する為に回転対陰極型X線回折計(理学電機 Rotaflex RU-3L)および封入管型X線回折計(理学電機 Geigerflex 2011B)の二種のX線回折計を用いた。測定はゴニオメーターに通常のゴニオメーターヘッドあるいは繊維試料台を装着して反射法あるいは透過法を用いて行なった。

### (4) セルロースの結晶化度の測定

結晶化度の測定に際しては木粉を試料として用い、直径20 mm、厚さ1 mm程度のペレット状の無配向試料に成型し、X線回折計(Geigerflex 2011B)を用い、反射法で $2\theta$ -スキニングを行ない回折強度曲線を連続記録紙上に記録することにより測定した。 $2\theta$ -スキニングの範囲は $5^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ であった。得られた回折強度曲線に対し空気散乱およびバックグラウンドノイズの補正は行なったが散乱体積、吸収、ローレンツ因子、偏光因子、非干渉性散乱等の補正は行なっていない。補正した回折強度曲線に対しJayme等の報告(Jayme *et al.* 1964)に基づき非晶散乱の補正を行ない、非晶領域からの散乱と結晶領域からの散乱を分離し、式(3-3)により結晶化度(DC)を算出した。

$$DC = \frac{\int I_{cry}(\theta) d\theta}{\int I_{am}(\theta) d\theta + \int I_{cry}(\theta) d\theta} \quad (3-3)$$

ここで、 $I_{am}(\theta)$ および $I_{cry}(\theta)$ はそれぞれ非晶領域および結晶領域からの散乱強度である。

### (5) セルロース微結晶の結晶配向の測定

セルロース微結晶のミセル傾角で簡単な配向状態の比較を行なうために配向分布関数が樹幹軸の周りに円筒対称性を持っていると仮定し、以下の方法で配向状態を測定した。

理学電機 Rotaflex RU-3L をX線源にし、ゴニオメーターに繊維試料台を装着し、木材試片を取りつけ、対称透過法の幾何学的配置で、セルロース微結晶の(040)面の回折方向にカウンターを固定し、木材試片

をその試料面法線を軸として回転し、(040)面の回折強度分布を測定することによりセルロース微結晶のミセル傾角を測定した。この方法はセルロース微結晶の *b* 軸(繊維軸)即ちミセルの方向を直接測定するものである。なお、この方法では測定された回折強度分布に対する強度補正を行なうことが出来ないで、強度補正は一切行なっていない。この方法は測定が極めて簡単であるが強度補正を行なうことが出来ない点が最大の欠点である。しかしながら、定性的なミセル傾角の比較にはこれで十分である。

#### (6) セルロース微結晶のサイズの測定

測定は結晶配向の場合と同一の試片を用い、繊維試料台を装着した理学電機 Rotaflex RU-3L を用い、試料中のセルロース微結晶の (002) 面と (040) 面の夫々の逆ベクトルの配向分布の極大方向が水平面内に来るような試料配置に試片を固定して対称透過法で  $2\theta$ -スキャンニングを行ない回折強度曲線を得た。得られた回折強度曲線に対し空気散乱およびバックグラウンドノイズの補正を行なった。上記と同様に Jayme 等の方法に従って非晶散乱と結晶散乱とに分離し、結晶散乱のみのラインプロファイルを得た。求められたラインプロファイルに対し、ヘキサメチレンテトラミンの結晶を標準物質として Jones 等の方法 (Jones *et al.* 1938) に従って回折装置の光学系によるラインプロファイルの広がりに対する補正を加え、補正されたラインプロファイルを求めた。こうして求めたラインプロファイルの積分幅を基に式 (3-4) に示された Scherrer の式 (Scherrer 1918) により (002) 面方向および (040) 面方向のセルロース微結晶のサイズを算出した。なお、この微結晶のサイズの測定に於いては出来るだけ正確なラインプロファイルを求める必要があるため、点焦点型の光学系とピンホール型のコリメーターを用い、測定時のアンブレラ効果によるラインプロファイルの歪みを避けるとともに回折強度の計測精度を向上させるため、定時法によるステップスキャンニングを行なった。

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta_0 \cdot \cos \theta} \quad (3-4)$$

## 2. 結果と考察

本研究に供試したアカマツ材に於いてはアテ組織の大部分は地上高 1~2.5 m の間に集中していた。Fig. 3-1 は圧縮アテ材とオボジット材中のセルロースの重合度を地上高に対してプロットしたものである。圧縮アテ材とオボジット材との間には明瞭な差異は認められないが、圧縮アテ材とオボジット材の大部分が存在

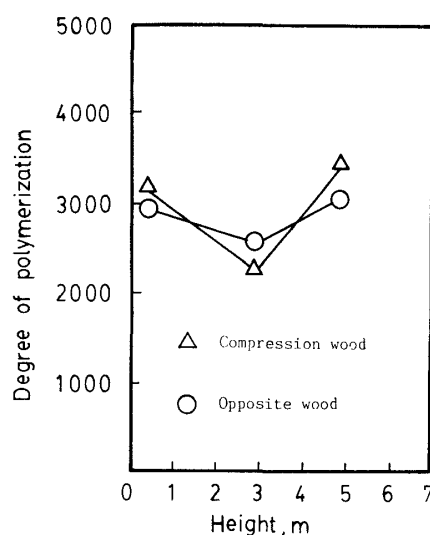


Fig. 3-1. Degree of polymerization of cellulose in compression and opposite wood of *Pinus densiflora* versus distance above the ground.

している領域（地上高 1～2.5 m）の平均重合度が若干低いようである。平均重合度は圧縮応力よりも引っ張り応力に大きく影響すると考えられるので、なぜ、この領域で両者共に平均重合度が低くなっているのか分からない。この領域にはグルコースの重合を若干阻害する何かが含まれているのかも知れない。

Fig. 3-2 は圧縮アテ材 および オポジット材中のセルロースの結晶化度を地上高に対してプロットしたものである。比較のために正常材に対する値もプロットした。オポジット材の結晶化度は50～60%，正常材のそれは50%，圧縮アテ材のそれは45～50%であった。結晶化度は地上高の増大につれて若干低下していた。

強い圧縮応力下では結晶性の物質は堅くて脆いために破壊されやすく、一方非晶性の物質では変形することにより受けた機械的エネルギーを分子鎖間のスリップ等で熱エネルギーに変換し破壊を回避することはよく知られている。一般に圧縮応力が高く、圧縮変形量が大きくなると原子間の反発力が応力に対抗して来るようになるから、非晶性の物質を完全に破壊するためには極めて大きなエネルギーを必要とすることになる。それ故に、結晶性の低い物質程高い圧縮破壊強度を示すことになる。圧縮アテ材が正常材やオポジット材に比べ、高い圧縮強度と低い引っ張り強度を示すことは良く知られた事実である（尾中 1949）。地上高の増大につれてセルロースの結晶性が低下していると言う事実はおそらく内部歪の大きさに起因しているのではないかと思われる。

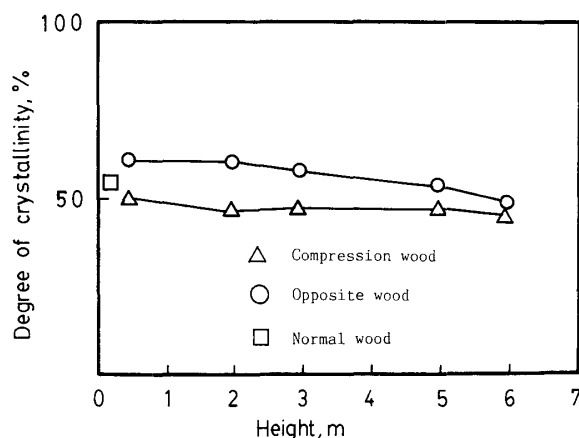


Fig. 3-2. Degree of crystallinity for cellulose crystallites in *Pinus densiflora*.

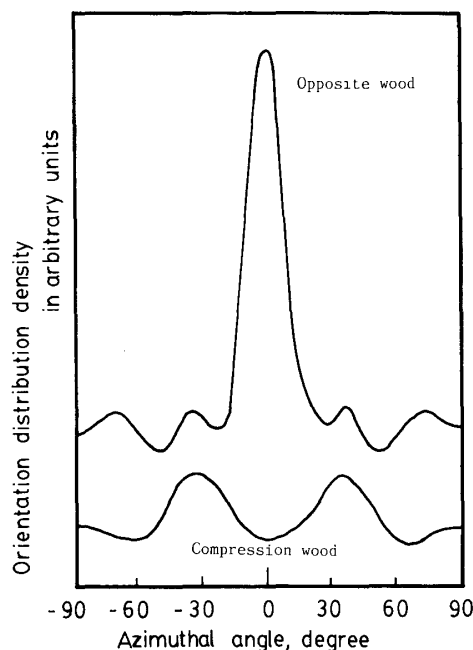


Fig. 3-3. Orientation distribution of cellulose crystallites in *Pinus densiflora*.

Fig. 3-3 はセルロース微結晶の二次元的な配向状態（ミセル傾角）を表わしたものであり、樹幹軸に平行な面上への投影のデンストメトリーで表わしている。圧縮アテ材中のセルロース微結晶の  $b$  軸（繊維軸）の配向分布の極大点は  $\phi=30^\circ$  付近の方向に、オポジット材のそれは  $\phi=0^\circ$  付近の方向にあった。正常材については、Fig. 3-3 に示さなかったが  $\phi=25^\circ$  付近の方向にあった。

引っ張り応力下では結晶性の物質の変形に関与するエネルギーの大きさは共有結合のエネルギーに匹敵して極めて大きいため、結晶性の物質は引っ張り変形に抵抗性を示すけれども、非晶性の物質の変形に関与するエネルギーの大きさはファンデルヴァールス力あるいは水素結合のオーダーのエネルギーであり、その大きさは共有結合のエネルギーと比べて極めて小さく、また変形時に生じた歪のエネルギーは分子鎖間のスリ



ップ等により熱エネルギーに変換されて放出されてしまうために容易に引っ張り変形を起こすのである。したがって、結晶性が高く、結晶配向が平均として引っ張り応力方向に平行であるような物質は高いヤング率と高い引っ張り強度が認められるのである。正常材の引っ張り破壊強度が圧縮アテ材のそれよりも高く、オポジット材のそれよりも低いと言う事実はこの議論と良く一致している。

Fig. 3-4 は圧縮アテ材およびオポジット材中のセルロース微結晶の(002)面方向の微結晶のサイズを地上高に対してプロットしたものである。オポジット材のセルロースに対する値は 3.5 nm (単位胞 4 ~ 5 個に相当) であり、圧縮アテ材のセルロースに対する値は 3.1 nm (単位胞 4 個に相当) であった。オポジット材中のセルロース微結晶は圧縮アテ材中のセルロース微結晶と比べて(002)面方向の大きさは同じかあるいは単位胞一個分だけ大きいと言うことになる。正常材のセルロースに対する値は Fig. 3-4 に示していないが、3.2 nm であった。しかしながら、X線回折強度曲線の測定精度限界および Scherrer 式の妥当性を考慮すれば、木材セルロースの微結晶の横方向のサイズは一定であると考えてさしつかえない。

合成高分子に於いては分子鎖の配向性と引っ張り応力との間に明瞭な相関関係が認められている。即ち、非晶領域の分子鎖は引っ張り応力の方向に配向し、その配向度は引っ張り応力の大きさに直接関係している。同様の議論は木材セルロースの分子鎖配向と内部応力との間の関係に対しても成り立つであろうと考えられる。この考え方に基づくと、木材セルロースの配向度はオポジット材が一番高く、次いで正常材、そして圧縮アテ材が最も低いと言うことになるはずである。そして、更に微結晶の周辺にあるセルロース分子鎖のラテラルオーダーは引っ張り応力が大きい程良好となり、オポジット材中のセルロース分子鎖のラテラルオーダーは結晶領域の分子鎖のそれに近づき、かなり良好になっているものと考えられる。それ故にX線回折法で見積られたセルロース微結晶のサイズがオポジット材で若干大きめに出来たのであろう。

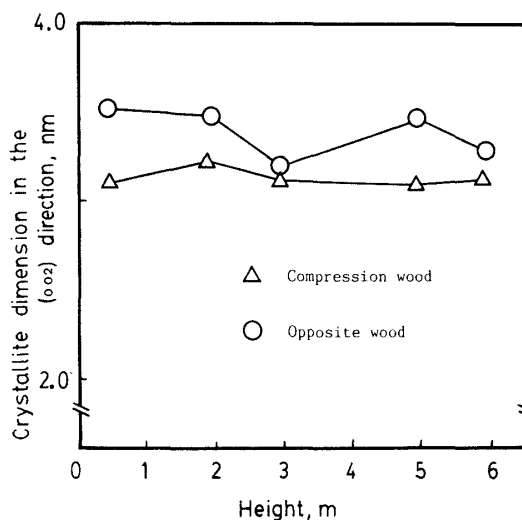


Fig. 3-4. Crystallite dimension parallel to (002) plane of cellulose crystallites in *Pinus densiflora*.

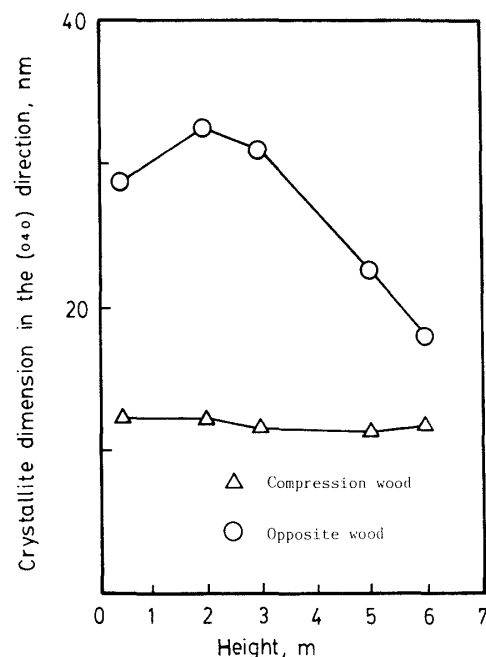


Fig. 3-5. Crystallite dimension parallel to (040) plane of cellulose crystallites in *Pinus densiflora*.

Fig. 3-5 は圧縮アテ材およびオポジット材中のセルロース微結晶の(040)面方向のサイズを地上高に対してプロットしたものである。この(040)面方向のサイズはセルロース微結晶の長軸方向の長さ、即ち結

晶長に対応している。この Fig. 3-5 によると圧縮アテ材とオボジット材との間に結晶長の差異は明瞭である。オボジット材のセルロースの結晶長は 17.5~32.5 nm であり、単位胞 17~32 個分に相当しており、圧縮アテ材のセルロースの結晶長は約 12 nm であり、単位胞 11~12 個分に相当していた。引っ張り応力下にあるオボジット材ではセルロース分子鎖が引っ張り応力の方向に配向し分子鎖のラテラルオーダーも良好となり、結晶長の長い結晶が形成されることになる。一方、圧縮応力下にある圧縮アテ材ではセルロース分子鎖がランダムコイルに近い形状をとろうとし、分子鎖のラテラルオーダーが比較的短い距離に於いてのみ良好に保たれ、結局結晶長の短い結晶しか形成されないことになる。Fig. 3-5 から分かるように圧縮アテ材中のセルロース微結晶のサイズは地上高とは無関係であるが、オボジット材では明瞭な依存性が認められた。オボジット材中のセルロースの結晶長はアテ組織の大部分が存在している領域（地上高 1~2.5 m）で最大値を示していた。したがって、この領域のオボジット材部に於ける引っ張り応力が最大であり、それ以上の地上高領域では高度が高くなるに従って引っ張り応力が減少していると考えられる。

以上の議論からアカマツ材中のセルロース微結晶のモルホロジーと樹幹中の内部応力分布との間には密接な相関関係が存在することは明白である。引っ張り応力下にあるオボジット材では結晶性が高く結晶長も長く、樹幹軸方向への結晶配向性は良好であり、結晶配向度も極めて高い。これらのことからオボジット材の樹幹軸方向での引っ張り強度が高く、逆に圧縮強度が低いことは説明出来る。一方、圧縮応力下にある圧縮アテ材では結晶性が低く、結晶長も短く、樹幹軸方向への結晶配向性は悪く、結晶配向度も低い。同様に、これらのことから圧縮アテ材の樹幹軸方向の引っ張り強度が低く、逆に圧縮強度が高いことは説明出来る。そして、正常材がこの両者の中間的な強度特性を示すことも説明できる。

### 木材セルロースの三次元配向

木材中のセルロース微結晶の配向状態は従来から組織構造学および植物生理学的な見地から研究されて来たが、木材セルロースの配向特性が木材の物性に極めて大きな影響を与えていることが明らかとなり、木材を利用する上からもその材の配向特性を無視出来ないことが明らかとなって来た（則元ほか 1981）ことから木材セルロースの配向状態を明らかにすることは重要な課題となりつつある。

先にも述べたように、バロニアセルロースがフラットリボン状のマイクロフィブリルを持ち、そのフラットな面が細胞壁に対して平行に配列していると言う Preston (1951) の報告以来同様の報告が数多くの海藻の細胞壁についてなされ、更にバクテリアセルロースや動物セルロース等についても同様の報告がなされて来た。これらのことからセルロースは一般にこの種の単面配向の配向モードをとるのであろうと考えられるようになって来た。そこで、木材セルロースについても同様にこの単面配向の配向モードが観察されるのではないかと考えられて来た。しかしながら、岡野 (1972) は細い円柱状のアカマツの試片をゴニオメーター軸上に取り付け、主要な三つのパラトロープ反射について赤道面内のみの回折強度分布を測定し、これらの反射の強度極大部の位置にずれが認められなかったことから木材細胞壁中でのセルロース微結晶の単面配向の可能性を否定した。

我々は圧縮した木材試片の木口面の切片のX線回折パターンから木材細胞壁の樹幹軸の周りのセルロース微結晶の配向分布が円筒対称性を持つ、即ち一軸配向特性を持つと思われることを示した（田中ほか 1974）。このことはアカマツのオボジット材については後に半定量的に確認出来た（田中ほか 1980）。更に、最近のX線回折と電子線回折を使った Revel 等の同様の研究に於いてもこのことは確認された（Revel *et al.* 1982）。しかしながら、これらの研究に共通して言えることはこれらの研究が圧縮材の細胞壁が幾何学的には不均一にしか変形し得ないこと、およびX線や電子線のビームには有限の広がりがあるということを見落としており、有限の領域の配向状態の平均的な様相をとらえていたにすぎないことであった。それ故にこれらの報告だけから木材細胞壁中でのセルロース微結晶の面配向の可能性を否定することは出来なかった。

また、これらの研究では木材中のセルロース微結晶の配向状態を定性的にしか捉えていなかったため、理想的な配向状態に於いてのみ議論を展開する以外に方法がなかったことも詳細な配向評価を下せなかった理由の一つである。

そこで、より現実に近い木材セルロースの配向状態を明らかにするために我々はパロニアセルロースの配向評価に於いて有効であることが判明した極点図法(田中ほか 1977)を木材セルロースにも適用することにした。アカマツのオポジット材中のセルロース微結晶にこの手法をそのまま適用した場合には(040)面のように配向特性が明白であるような結晶面に対してはその配向特性を十分に記述することが出来たが、(002)面についてはやや不明瞭さを伴っており、更に(101)面や(10 $\bar{1}$ )面については回折ピークのオーバーラップが著しく、極点図を描くことすら困難であった。そこで、この極点図法に更に改良を加えた。試行錯誤の後に木材セルロースのような幅広いラインプロファイルを示す回折ピークはガウス関数で最もうまく近似出来ることが分かった。そこで、(101)面および(10 $\bar{1}$ )面の回折ピークがガウス関数で近似出来、両者の間に加成性が成り立つと仮定して、最小二乗法により数学的に両者を分離することにより任意性を排除して、両者の回折ピークのラインプロファイルを求めることにした。こうして(101)、(10 $\bar{1}$ )、(002)および(040)の各結晶面の回折強度分布を求め極点図を描き、得られた極点図を基に木材の組織構造を考慮に入れながら木材セルロースの配向評価を行なう手順を考えた(田中ほか 1983)。そして、ここに得られた結果を基に木材セルロースの配向評価を行なうと共に木材セルロースの配向メカニズムについても考えてみた(田中ほか 1984)。

## 1. 木材の微細構造と極点図

木材中ではセルロース微結晶が幾つか集まってミクロフィブリルを形成しており、そのミクロフィブリルがまた幾つか集まって細胞壁を構成している。そして、この細胞壁により構成された細胞が幾つか集まって木材を構成している。それ故に木材セルロースの配向を考える場合にはこれらの配向単位内に於いてセルロース微結晶がどのように配向しているかを段階を追って考えて行く必要がある。

しかしながら、X線回折の測定から得られる木材セルロースの配向に関する情報は木材全体としてのものであり、細胞壁の単一壁面の情報のみを単独に得ることは技術的に極めて困難である。したがって、X線回

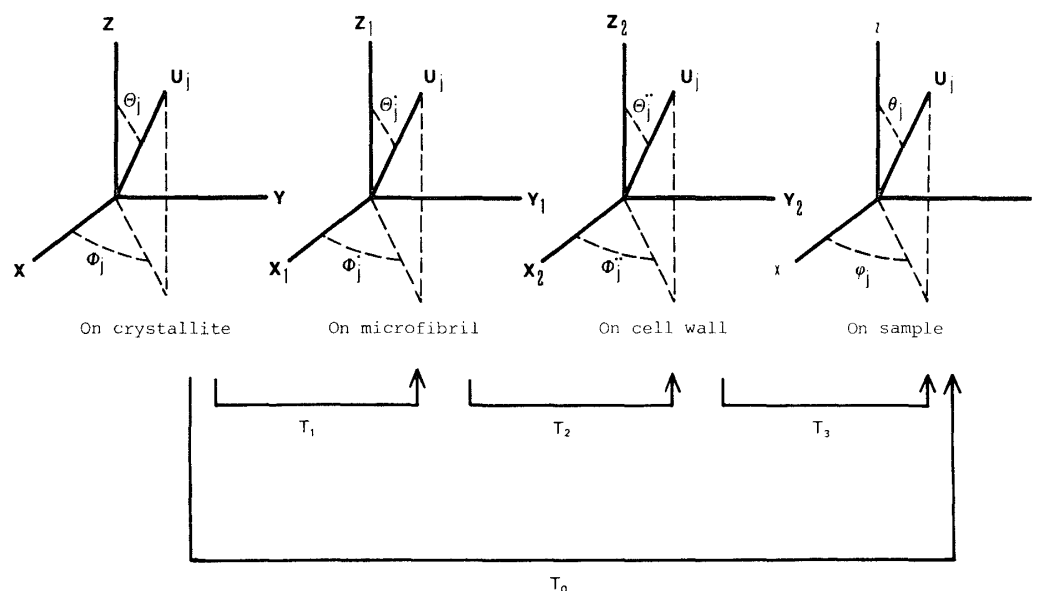


Fig. 4-1. Cartesian coordinate systems fixed on orientational units in wood and the linear translations between them.

折の測定から得た情報を木材セルロース微結晶の配向状態と結びつけるには大きなギャップが存在することになる。それ故に各配向単位に於ける微結晶の配向状態を個別に考え、それらを相互に結びつける方法を考え、微結晶から木材全体へと段階を追って配向状態を考え、実際に木材全体から得た測定結果と比較検討する必要がある。そのためには各配向単位にデカルト座標系を固定し、それらの座標系間の座標変換を考えて行けば良いことになる。

Fig. 4-1 は木材セルロースに対して考え得る配向単位である微結晶、マイクロフィブリル、細胞壁および木材試片そのものに固定したデカルト座標系を示したものである。座標系  $O-XYZ$  は微結晶に固定された座標系であり、その系内の任意の逆格子ベクトル  $U_j$  の配向は極角  $\theta_j$  およびその方位角  $\phi_j$  で表わされるものとする。同様に  $O-X_1Y_1Z_1$ ,  $\theta'_j$ ,  $\phi'_j$  はマイクロフィブリルに固定された座標系について、 $O-X_2Y_2Z_2$ ,  $\theta''_j$ ,  $\phi''_j$  は細胞壁に固定された座標系について、 $O-xyz$ ,  $\theta_j$ ,  $\phi_j$  は木材試片に固定された座標系について示したものである。ところで、極点図は木材試片に固定された座標系  $O-xyz$  の空間に於ける微結晶に固定された座標系  $O-XYZ$  の空間内の任意の逆格子ベクトル  $U_j$  に対する極の三次元配向分布状態を表わしたものであるから、Fig. 4-1 に示した  $T_1$ ,  $T_2$  および  $T_3$  の三つの座標変換を考えれば良いことになる。そ

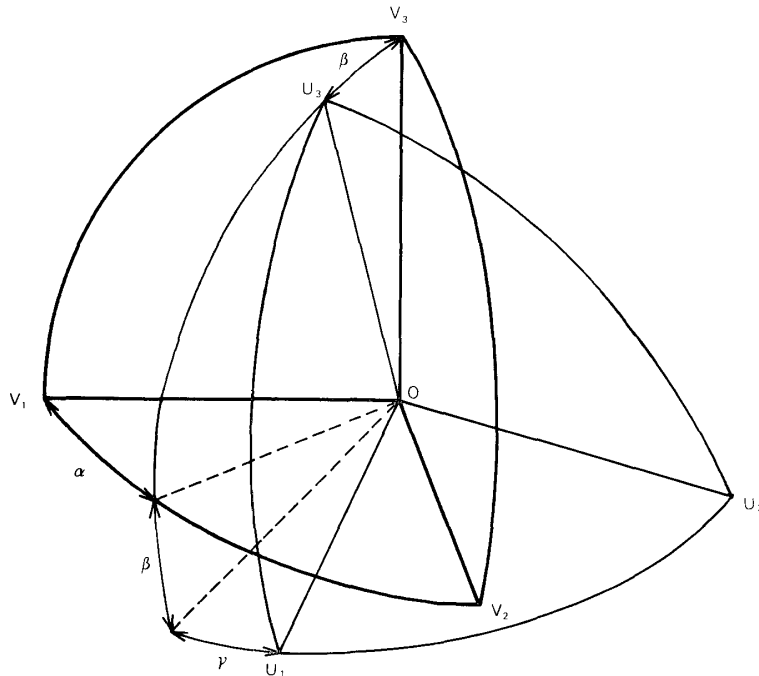


Fig. 4-2. Relationship between two Cartesian coordinate systems,  $O-U_1U_2U_3$  and  $O-V_1V_2V_3$ .  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  are Euler angles.

こで、まず二つの座標系  $O-U_1U_2U_3$  と  $O-V_1V_2V_3$  の間の座標変換がどのように表わされるかについて考えてみる。Fig. 4-2 はこの座標変換を表わしたものである。二つの座標系間の座標変換は三つのオイラー角  $\alpha$ ,  $\beta$  および  $\gamma$  で関係づけられ、座標系  $O-U_1U_2U_3$  に於ける単位ベクトル  $U_j$  ( $\theta_j$ ,  $\phi_j$ ) と座標系  $O-V_1V_2V_3$  に於ける同じ単位ベクトル  $U_j$  ( $\theta_j$ ,  $\phi_j$ ) は式 (4-1) で結びつけられる。

$$\begin{pmatrix} \sin \theta_j \cos \phi_j \\ \sin \theta_j \sin \phi_j \\ \cos \theta_j \end{pmatrix} = T(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} \sin \theta_j \cos \phi_j \\ \sin \theta_j \sin \phi_j \\ \cos \theta_j \end{pmatrix} \quad (4-1)$$

ここで、 $T(\alpha, \beta, \gamma)$  は座標変換マトリックスであり、式 (4-2) で与えられる。

$$T(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ -\sin \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \gamma & \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ +\cos \alpha \sin \gamma & +\cos \alpha \cos \gamma & \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (4-2)$$

次に木材セルロースについて各配向単位に固定したデカルト座標系の座標変換を考え、式 (4-3) のように定義する。

$$\left. \begin{aligned} [O-XYZ] &\xrightarrow{T_1(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)} [O-X_1Y_1Z_1] \\ [O-X_1Y_1Z_1] &\xrightarrow{T_2(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)} [O-X_2Y_2Z_2] \\ [O-X_2Y_2Z_2] &\xrightarrow{T_3(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3)} [O-xyz] \end{aligned} \right\} \quad (4-3)$$

ここで、セルロース微結晶中の任意の逆格子ベクトルと観測されるその逆格子ベクトルの木材試片中で三次元配向分布状態、即ち、極点図との関係を論じるには座標系  $O-XYZ$  と  $O-xyz$  との間の座標変換式 (4-4) を考える必要がある。

$$[O-XYZ] \xrightarrow{T_0(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)} [O-xyz] \quad (4-4)$$

しかしながら、式 (4-4) の座標変換は式 (4-3) の三つの座標変換の組み合わせで表現出来る (式 (4-5))。

$$T(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) = T_3(\alpha_3, \beta_3, \gamma_3) \cdot T_2(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \cdot T_1(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad (4-5)$$

ここで、座標系  $O-XYZ$  に関し  $X$  軸を微結晶の  $a$  軸に、 $Y$  軸を  $b$  軸に固定し、座標系  $O-X_1Y_1Z_1$  に関し、 $Z_1$  軸をマイクロフィブリル軸に、 $X_1$  軸をマイクロフィブリル軸に直交した任意の軸に固定し、座標系  $O-X_2Y_2Z_2$  に関し、 $X_2$  軸を細胞壁法線に、 $Z_2$  軸を細胞の長軸方向に固定し、更に座標系  $O-xyz$  に関し、 $x$  軸を木材試片の半径方向に、 $y$  軸を接線方向に、 $z$  軸を樹幹軸方向に固定したとすると、 $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2, \beta_3, \gamma_3$  は固定パラメーターとなり、変数パラメーターは  $\gamma_1, \gamma_2, \alpha_3$  の三つとなる。したがって、この三つの変数パラメーターについて考えて行けば良いことになる。

上記に示した考え方に基づいて木材セルロースの配向状態が軸配向あるいは面配向の場合に得られるはずの極点図について考えてみる。まず、軸配向の場合、この配向モードは細胞壁中で一軸配向状態を示す訳であるが、木材試片全体として見ると樹幹軸を基準とした一軸配向のパターンを示すことになる。この場合、木材セルロースの配向分布関数は変数パラメーター  $\gamma_1, \gamma_2$  の少なくとも一つに対して独立であれば良い訳であるから極点図を細胞壁 (座標系  $O-X_2Y_2Z_2$ ) に対して考えてみると Fig. 4-3(a)~(d) のようになる。これを見てみるとバトロープ反射を与える  $(101)$ ,  $(10\bar{1})$  および  $(002)$  の各結晶面のパターンは全く同じである (Fig. 4-3(a)~(c))。ここで、樹幹軸の周りに円筒対称性が成り立つ、即ち配向分布関数が変数パラメーター  $\alpha_3$  に対して独立であると仮定すると木材試片中のセルロースに対する極点図は Fig. 4-3(e)~(h) のようになる。ここに示した図は木材試片を半径方向からながめた等角ステレオ投影図として表わしてある。この図を見てみると  $(101)$ ,  $(10\bar{1})$  および  $(002)$  の各結晶面の配向パターンはやはり全く同じパターンになっている (Fig. 4-3(c)~(g))。なお、現実には木材中の細胞は矩形に近い横断面を持っているため、 $\alpha_3$  依存性が生じている訳であるが、それは単に  $\alpha_3$  にのみ依存したものであるから  $(101)$ ,  $(10\bar{1})$  および  $(002)$  の各結晶面のパターンが全く同じになると言う結果に変わりはない。

次に、面配向の場合について考えてみる。木材セルロースに対して考えられている面配向状態とは細胞壁中のセルロースが細胞内腔に対してその微結晶の  $(101)$  面が平行に配列し、しかも微結晶の  $b$  軸が特定の方向に平行に配列している状態、即ち細胞壁に対し単面軸配向の状態にあることを指しており、通常の合成高分子フィルムのような単純なフィルムに対して考えられているような面配向状態とは若干異なっている。

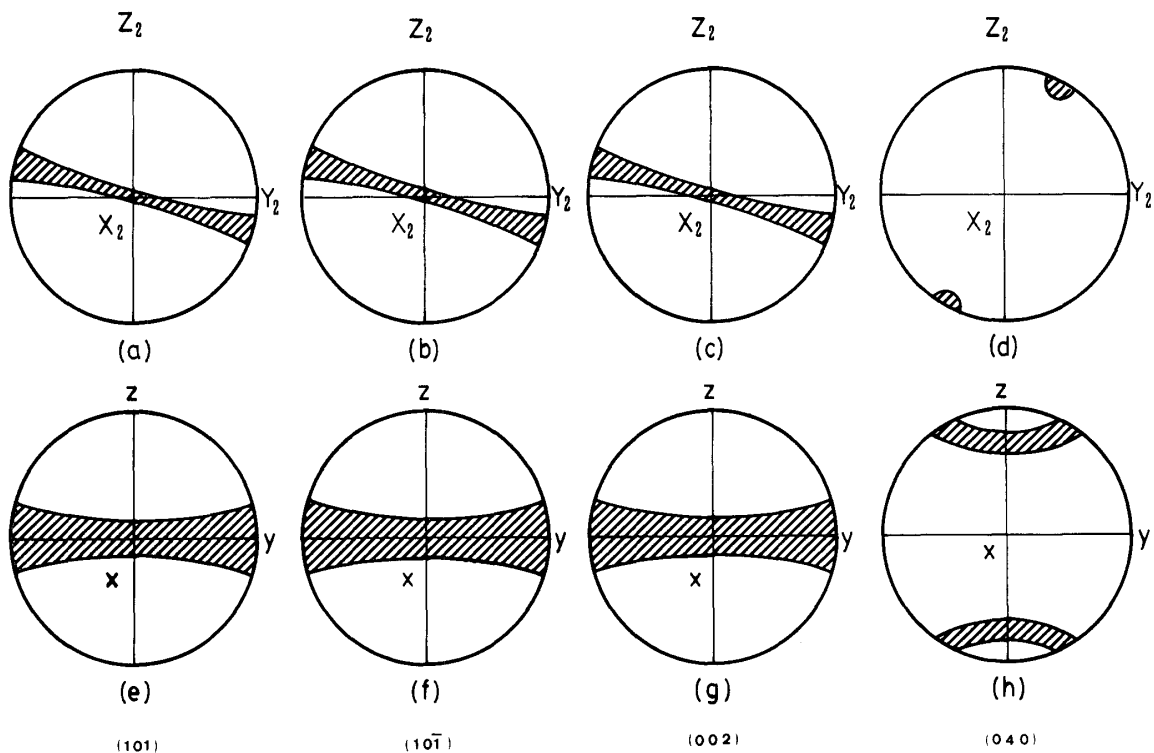


Fig. 4-3. Ideal pole density distributions of cellulose crystallites in wood and cell walls in the case of axial orientation.

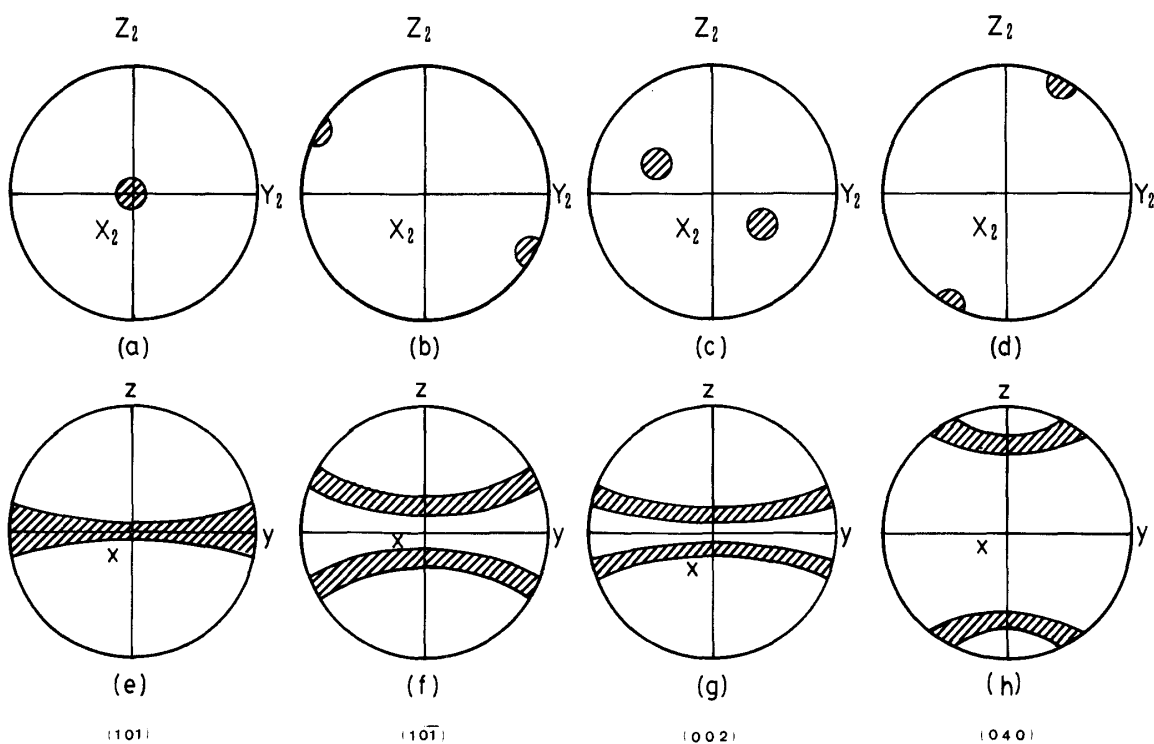


Fig. 4-4. Ideal pole density distributions of cellulose crystallites in wood and cell walls in the case of planar orientation.

そして、木材試片全体としては数種の配向パターンが重なり合った配向モードとして観測される。この配向状態ではセルロース微結晶の配向分布関数は変数パラメーター  $\gamma_1, \gamma_2$  の両方に依存し、特定の  $\gamma_1, \gamma_2$  の値に対してのみ分布を持つことになるから結局  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \beta_3, \gamma_3$  が固定パラメーターとなり変数パラメーターは  $\alpha_3$  のみとなる。この配向状態の極点図を細胞壁 (座標系  $O-X_2Y_2Z_2$ ) に対して描いてみると Fig. 4-4(a)~(d) のようになる。この図を見てみると軸配向の場合と異なって (101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) の各結晶面は全く異なった配向パターンを示すことになる (Fig. 4-4(a)~(c))。ここで、やはり変数パラメーターに  $\alpha_3$  に対する依存性がないと仮定すると木材試片に対するセルロース微結晶の極点図は Fig. 4-4(e)~(h) のようになり、やはり (101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) の各結晶面に対する配向パターンは全く異なっている。(101) 面の極点図では極の分布が赤道面上にあるのに対し、(10 $\bar{1}$ ) および (002) の結晶面の極点図ではその極の分布が赤道面を挟んで二箇所に分離している (Fig. 4-4(e)~(g))。なお、この場合にも現実にはやはり  $\alpha_3$  依存性が存在する訳であるが、極の分布密度の変化は  $\alpha_3$  に依存して樹幹軸の周りに生じるから、(101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) の各結晶面の配向パターンが全く異なり (10 $\bar{1}$ ) および (002) の結晶面の極の分布が赤道面を挟んで二箇所に分離することに変わりはない。

以上のことから木材試片に対するセルロース微結晶の極点図を描くと軸配向の場合と面配向の場合とでその配向パターンに明らかな差異が生じるはずである。この事をまとめると軸配向の場合には (101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) のパラトロープ反射を与える各結晶面の極の分布パターンが全て同じパターンを示すのに対し、面配向の場合にはこれら三者の極の分布パターンに明らかな差異が現われ、特に (10 $\bar{1}$ ) と (002) の結晶面ではその極の分布が赤道面を挟んで二箇所に分離すると言うことである。但し、この逆は必ずしも成り立たず、この三つの結晶面が全く同じ配向パターンを示せば軸配向と断定出来るが、この三つの結晶面が異なっているからと言って直ちに面配向と断定するには多少の無理がある。と言うのは木材セルロースに対して考えられている面配向とは二軸配向の特別な場合であり、通常二軸配向であれば同様にこの三つの結晶面の配向パターンが異なって来るからである。

## 2. 実験方法

### (1) 試料

京都大学農学部附属上賀茂演習林より切り出したアカマツ材より採取したオボジット材、正常材および圧縮アテ材部より夫々 20 mm (W) × 20 mm (L) × 1 mm (T) の板状試片を成型しそれぞれの試片中のセルロース微結晶の (101), (10 $\bar{1}$ ), (002) および (040) の各結晶面の三次元試料空間に於ける回折強度分布を測定した。なお、測定にあたり試料空間内に Fig. 4-5 に示したデカルト座標系を固定した。

### (2) 測定装置

測定は理学電機 Rotaflex RU-3L を X 線源としゴニオメーターに延伸金属用極点図形測定装置を若干改造して取り付け線焦点型の X 線光学系を用い反射法と透過法を併用して Table 1 に示した測定条件下で行なった。Schulz のオリジナルの方法にある点焦点型の X 線光学系を用いなかったのは測定される X 線回折強度値を高くし測定値の S/N 比を良くするためである。そのために測定値の補正の仕方に若干の修正を加える必要が生じた。

### (3) 測定方法

先に記した測定方法に従って各幾何学的試料配置に於いて  $2\theta$ -スキニングを行ない各結晶面の回折強度分布を求めた。その際に得られた X 線回折強度データの処理方法には以下のような若干の修正を加えた。X 線ビームに対する試料の幾何学的配置の変化に伴う試料の散乱体積の変化および X 線に対する吸収の変化の補正因子は同一形状の無配向セルロース板状試料を調製して用い実測した。また、空気散乱およびバックグラウンドノイズ等に対する補正因子についても同様に各試料配置に於いて実測した。また、各回折強度曲線の (101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) 面の回折領域に対する非晶散乱の補正は各結晶散乱、非晶散乱共に Gauss

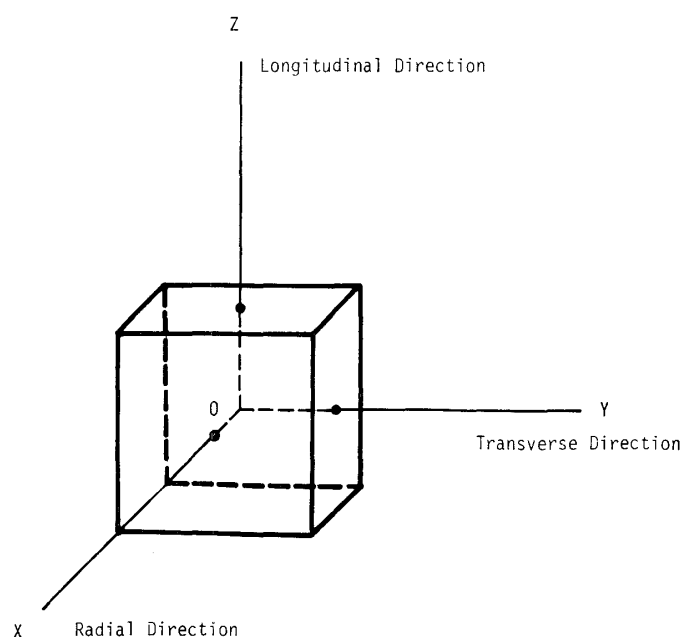


Fig. 4-5. Cartesian coordinate system fixed on sample space.

Table 1. Measurement conditions for x-ray diffraction

Equipment used	Rigaku-denki Rotaflex RU-3L (with Cu target)
Acc. voltage	45 kV
Acc. current	80 mA
Div. slit	0.5 degree
Scat. slit	0.5 degree
Receiv. slit	0.3 mm
Time const.	5 sec
Scan. speed	0.5 degree/minute
Filter	Ni

関数（式（4-6））で近似出来、しかも加成性が成り立つと仮定して最小二乗法により分離することにより行った。同様に（040）面の回折領域については回折強度曲線に二点で接する接線を引き（040）面の回折ピークを含む領域を結晶散乱であるとして分離し、（040）面の回折ピークが Gauss 関数で近似出来ると仮定してこの結晶散乱のラインプロファイルから（040）面のラインプロファイルを最小二乗法により分離した。各回折ピークの強度値は積分強度値として求めた（式（4-7）、Sarko 1979）。

$$i(\theta) = i_0 \exp \left[ -\ln 2 \left\{ \frac{2(\theta - \theta_0)}{\beta} \right\}^2 \right] \quad (4-6)$$

$$I(\theta) = \int i(\theta) d\theta \quad (4-7)$$

ここで、 $i(\theta)$  は回折強度、 $i_0$  は  $\theta = \theta_0$  に於ける回折強度値、 $\beta$  は回折ピークのラインプロファイルの半幅、 $\theta_0$  は回折ピークの位置の Bragg の回折角の値、 $I(\theta)$  は回折ピークの積分強度値である。なお、ローレンツ因子、偏光因子、非干渉性散乱、温度因子等の補正因子は本研究の目的にはあまり影響を与えていないので無視した。また、（101）、（10 $\bar{1}$ ）、（002）および（040）の各結晶面のピークの位置に対する  $\theta_0$  の値は



Woodcock 等のラミーセルロースの格子に対する格子定数 (Woodcock *et al* 1980) から算出した。

こうして得られた木材試片のセルロース微結晶の (101), (10 $\bar{1}$ ), (002) および (040) の各結晶面に対する反射法および透過法の各回折強度分布について測定がオーバーラップしている  $\alpha=40^\circ\sim 60^\circ$  の領域の回折強度値を基に scaling factor を算出し, 透過法による測定値を基準にした一組の回折強度分布として各結晶面の回折強度分布を表わした。更に, この回折強度分布を式 (4-8) により単位球面上の全分布について積分した時にその値が1になるように規格化し, 各回折強度値を分率で表わし確率分布で表わした規格化配向分布として表わした。

$$W(\phi, \psi) = \frac{I(\phi, \psi)}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\phi, \psi) \sin \phi d\psi d\phi} \quad (4-8)$$

ここで,  $W(\phi, \psi)$  は確率関数として表わされた配向分布関数,  $I(\phi, \psi)$  は回折強度分布,  $\phi$  は基準軸に対する極の位置の極角,  $\psi$  は基準軸の周りの極の位置の方位角である。これらの規格化配向分布密度を二分の一の球面上にプロットし, 等密度曲線で結び, 平面上に等角ステレオ投影した極点図として表わした。なお, 木材セルロースの配向分布関数には直交二軸対称性が成り立つため, 投影図はその四分の一円についてのみ示した。

### 3. 結果と考察

アカマツ材中のセルロース微結晶の (101), (10 $\bar{1}$ ), (002) および (040) の各結晶面について求めた規格化配向分布を Table 2~13 に示した。Table 中 PHI ( $\phi$ ) および PSI ( $\psi$ ) の値は試料空間に於ける半径軸を基準軸とした場合の極の位置の極角および方位角である。

この規格化配向分布を基に表わした三次元配向分布を Fig. 4-6 に示した。この図は木材試片の半径方向からながめた図であり,  $\phi=0^\circ$  の点は半径方向,  $\phi=90^\circ$ ,  $\psi=0^\circ$  の点は樹幹軸方向,  $\phi=90^\circ$ ,  $\psi=90^\circ$  の点は接線方向に対応している。なお, この図中等密度曲線に添えた数値が大きい程配向密度が高く, 分布が鋭いことを表わしている。一方, この数値が小さい程分布が広がっていることを表わしている。

オポジット材 (Fig. 4-6(a)~(d)) では (040) 面の配向分布は非常に高い確率で樹幹軸方向に集中しており, その分布の広がりはかなり鋭くなっていた。また, パラトロップ反射を与える (101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) の各結晶面はそれに伴って樹幹軸に直交した面内に集中しており, その集中度もかなり高かった。しかし, これらのパラトロップ反射を与える結晶面の分布は仮導管横断面の形状が矩形に近いにもかかわらず樹幹軸を基準とした一軸配向に近い分布を示していた。また, パラトロップ反射を与える結晶面の配向パターンは三つともほぼ同じパターンを示していた。これらのことからオポジット材の細胞壁中のセルロース微結晶の配向モードはほぼ一軸配向に近いものであると結論付けることが出来る。

正常材 (Fig. 4-6(e)~(h)) では (040) 面の配向分布の極大部分が仮導管の横断面の形状に対応して分離して現われていた。 $\phi=90^\circ$ ,  $\psi=0^\circ\sim 40^\circ$  付近に広がった一つの分布極大部は仮導管の接線壁中のセルロース微結晶の配向分布に対応しており,  $\phi=50^\circ\sim 80^\circ$ ,  $\psi=0^\circ\sim 25^\circ$  付近に広がったもう一つの分布極大部は仮導管の半径壁中のセルロース微結晶に対応している。後者の分布極大部の中に分布密度のやや低い部分が含まれていたが, これは仮導管壁中でセルロース微結晶が全体としてフィブリル軸の周りにスパイラルを描くような配列の乱れを持って配向している可能性を示唆している。また, 接線軸付近に広がったもう一つの分布極大部は放射組織, あるいは仮導管の  $S_2$  層以外の壁層中のセルロース微結晶の配向分布に対応している。パラトロップ反射を与えるセルロース微結晶の (101), (10 $\bar{1}$ ) および (002) の各結晶面の配向パターンもやはり仮導管の横断面の形状を反映しており半径軸方向と接線軸方向に分布極大部が現われ, 樹幹軸の周りの一軸配向性はくずれかかっている。また, パラトロップ反射を与える各結晶面相互の配向パターンの差異はそれ程明白ではないが, 赤道面を挟んでやや分離する兆しを示している。したがって, 正常材の細胞壁中のセルロース微結晶の配向モードはかなりの一軸配向特性を含んだ二軸配向状態であると結論付ける事がで

Table 2. Cellulose crystallite orientation distributions of (101) planes in *Pinus densiflora* opposite wood expressed by probability function

$\phi \backslash \phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115	0.115
10°	0.108	0.113	0.053	0.111	0.123	0.140	0.152	0.150	0.170	0.206
20°	0.065	0.069	0.071	0.072	0.085	0.101	0.110	0.125	0.169	0.195
30°	0.059	0.040	0.044	0.048	0.040	0.078	0.074	0.106	0.156	0.195
40°	0.049	0.041	0.056	0.037	0.021	0.037	0.046	0.064	0.124	0.208
50°	0.034	0.029	0.055	0.050	0.034	0.039	0.026	0.085	0.234	0.352
60°	0.029	0.051	0.031	0.036	0.078	0.048	0.099	0.107	0.208	0.257
70°	0.021	0.023	0.040	0.048	0.091	0.083	0.071	0.067	0.153	0.301
80°	0.038	0.024	0.001	0.030	0.039	0.056	0.055	0.055	0.138	0.307
90°	0.031	0.020	0.012	0.027	0.050	0.027	0.045	0.051	0.145	0.306

Table 3. Cellulose crystallite orientation distributions of (10 $\bar{1}$ ) planes in *Pinus densiflora* opposite wood expressed by probability function

$\phi \backslash \phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361
10°	0.049	0.065	0.418	0.173	0.171	0.150	0.139	0.301	0.320	0.329
20°	0.007	0.038	0.035	0.022	0.030	0.032	0.074	0.135	0.320	0.329
30°	0.048	0.098	0.084	0.093	0.118	0.005	0.106	0.073	0.231	0.190
40°	0.003	0.006	0.021	0.009	0.029	0.018	0.058	0.116	0.226	0.360
50°	0.007	0.005	0.016	0.004	0.025	0.029	0.060	0.127	0.096	0.266
60°	0.021	0.009	0.034	0.020	0.014	0.017	0.008	0.042	0.161	0.341
70°	0.002	0.019	0.038	0.059	0.036	0.049	0.051	0.057	0.178	0.349
80°	0.030	0.052	0.044	0.039	0.039	0.063	0.037	0.051	0.161	0.409
90°	0.028	0.029	0.020	0.020	0.013	0.075	0.052	0.070	0.187	0.436

Table 4. Cellulose crystallite orientation distributions of (002) planes in *Pinus densiflora* opposite wood expressed by probability function

$\phi \backslash \phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.181	0.181	0.181	0.181	0.181	0.181	0.181	0.181	0.181	0.181
10°	0.085	0.084	0.088	0.097	0.101	0.118	0.131	0.165	0.197	0.232
20°	0.039	0.041	0.050	0.048	0.055	0.068	0.088	0.114	0.163	0.209
30°	0.027	0.030	0.030	0.036	0.038	0.043	0.054	0.083	0.141	0.191
40°	0.021	0.019	0.023	0.022	0.026	0.022	0.028	0.046	0.094	0.196
50°	0.024	0.027	0.029	0.025	0.035	0.034	0.041	0.054	0.101	0.209
60°	0.032	0.034	0.032	0.037	0.034	0.030	0.041	0.075	0.142	0.242
70°	0.062	0.057	0.055	0.016	0.036	0.037	0.047	0.094	0.169	0.262
80°	0.041	0.044	0.040	0.040	0.045	0.046	0.072	0.116	0.200	0.295
90°	0.045	0.046	0.044	0.045	0.059	0.058	0.089	0.136	0.212	0.278

Table 5. Cellulose crystallite orientation distributions of (040) planes in *Pinus densiflora* opposite wood expressed by probability function

$\phi \backslash \psi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062
10°	0.085	0.085	0.072	0.089	0.080	0.076	0.086	0.060	0.069	0.072
20°	0.086	0.097	0.097	0.073	0.096	0.107	0.083	0.106	0.079	0.111
30°	0.069	0.071	0.037	0.026	0.028	0.070	0.112	0.056	0.058	0.092
40°	0.046	0.042	0.020	0.009	0.026	0.016	0.034	0.053	0.074	0.059
50°	0.115	0.130	0.139	0.094	0.059	0.032	0.037	0.046	0.069	0.064
60°	0.039	0.054	0.072	0.110	0.109	0.044	0.043	0.040	0.079	0.086
70°	0.118	0.077	0.026	0.064	0.112	0.059	0.035	0.052	0.085	0.060
80°	0.307	0.234	0.065	0.045	0.101	0.060	0.029	0.038	0.078	0.077
90°	0.603	0.474	0.169	0.049	0.090	0.064	0.033	0.045	0.065	0.071

Table 6. Cellulose crystallite orientation distributions of (101) planes in *Pinus densiflora* normal wood expressed by probability function

$\phi \backslash \psi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077
10°	0.085	0.074	0.099	0.108	0.117	0.143	0.115	0.099	0.094	0.078
20°	0.077	0.085	0.091	0.100	0.129	0.136	0.107	0.108	0.107	0.086
30°	0.076	0.073	0.074	0.087	0.113	0.130	0.109	0.096	0.091	0.073
40°	0.069	0.076	0.085	0.101	0.099	0.092	0.094	0.098	0.083	0.081
50°	0.054	0.060	0.067	0.072	0.085	0.105	0.089	0.089	0.071	0.075
60°	0.037	0.044	0.046	0.055	0.076	0.101	0.098	0.087	0.077	0.072
70°	0.044	0.036	0.043	0.045	0.060	0.069	0.082	0.084	0.083	0.072
80°	0.022	0.028	0.033	0.039	0.047	0.068	0.069	0.085	0.083	0.075
90°	0.037	0.048	0.051	0.078	0.083	0.094	0.146	0.170	0.180	0.193

Table 7. Cellulose crystallite orientation distributions of (10 $\bar{1}$ ) planes in *Pinus densiflora* normal wood expressed by probability function

$\phi \backslash \psi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
10°	0.068	0.074	0.074	0.079	0.090	0.097	0.091	0.091	0.089	0.100
20°	0.068	0.073	0.081	0.082	0.095	0.103	0.100	0.100	0.101	0.104
30°	0.066	0.075	0.073	0.080	0.086	0.102	0.100	0.092	0.082	0.090
40°	0.088	0.101	0.086	0.071	0.112	0.129	0.125	0.088	0.071	0.053
50°	0.069	0.051	0.058	0.069	0.085	0.107	0.122	0.105	0.081	0.052
60°	0.060	0.038	0.042	0.047	0.050	0.084	0.128	0.112	0.090	0.104
70°	0.032	0.028	0.025	0.031	0.041	0.087	0.148	0.124	0.112	0.130
80°	0.016	0.017	0.010	0.021	0.028	0.052	0.103	0.111	0.136	0.125
90°	0.014	0.022	0.032	0.011	0.035	0.090	0.130	0.154	0.184	0.178

Table 8. Cellulose crystallite orientation distributions of (002) planes in *Pinus densiflora* normal wood expressed by probability function

$\phi$	$\phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°		0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166	0.166
10°		0.161	0.161	0.171	0.182	0.178	0.192	0.191	0.189	0.189	0.195
20°		0.116	0.124	0.129	0.134	0.147	0.150	0.153	0.152	0.150	0.150
30°		0.094	0.099	0.097	0.104	0.115	0.125	0.127	0.112	0.099	0.101
40°		0.065	0.067	0.070	0.075	0.082	0.088	0.085	0.077	0.064	0.062
50°		0.050	0.052	0.057	0.064	0.073	0.084	0.085	0.076	0.061	0.059
60°		0.042	0.044	0.045	0.052	0.063	0.084	0.088	0.078	0.066	0.067
70°		0.041	0.039	0.039	0.042	0.052	0.071	0.085	0.082	0.078	0.078
80°		0.037	0.036	0.037	0.036	0.041	0.056	0.077	0.085	0.085	0.086
90°		0.057	0.056	0.055	0.052	0.063	0.084	0.110	0.114	0.146	0.141

Table 9. Cellulose crystallite orientation distributions of (040) planes in *Pinus densiflora* normal wood expressed by probability function

$\phi$	$\phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°		0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
10°		0.045	0.035	0.034	0.032	0.038	0.032	0.042	0.035	0.038	0.036
20°		0.052	0.056	0.053	0.051	0.051	0.050	0.050	0.056	0.054	0.041
30°		0.058	0.062	0.071	0.057	0.070	0.080	0.061	0.062	0.057	0.053
40°		0.089	0.097	0.098	0.092	0.076	0.047	0.057	0.066	0.072	0.062
50°		0.118	0.112	0.098	0.088	0.067	0.081	0.078	0.058	0.062	0.056
60°		0.132	0.068	0.116	0.099	0.085	0.081	0.071	0.066	0.049	0.050
70°		0.123	0.121	0.083	0.073	0.064	0.067	0.080	0.074	0.058	0.053
80°		0.082	0.093	0.102	0.083	0.067	0.050	0.066	0.076	0.079	0.059
90°		0.120	0.132	0.158	0.198	0.133	0.087	0.090	0.102	0.106	0.105

Table 10. Cellulose crystallite orientation distributions of (101) planes in *Pinus densiflora* compression wood expressed by probability function

$\phi$	$\phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°		0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
10°		0.065	0.069	0.067	0.065	0.075	0.090	0.077	0.082	0.073	0.078
20°		0.077	0.071	0.084	0.082	0.095	0.110	0.098	0.093	0.087	0.094
30°		0.073	0.112	0.092	0.081	0.096	0.117	0.101	0.095	0.094	0.088
40°		0.067	0.094	0.088	0.071	0.127	0.127	0.119	0.035	0.091	0.099
50°		0.057	0.050	0.052	0.066	0.081	0.097	0.107	0.102	0.087	0.055
60°		0.043	0.037	0.024	0.021	0.063	0.108	0.132	0.097	0.092	0.073
70°		0.045	0.025	0.033	0.002	0.047	0.086	0.108	0.113	0.096	0.100
80°		0.017	0.044	0.034	0.040	0.045	0.069	0.107	0.108	0.112	0.105
90°		0.034	0.056	0.046	0.064	0.099	0.119	0.159	0.157	0.162	0.159

Table 11. Cellulose crystallite orientation distributions of (10 $\bar{1}$ ) planes in *Pinus densiflora* compression wood expressed by probability function

$\phi$ \ $\phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081	0.081
10°	0.053	0.040	0.050	0.093	0.095	0.080	0.084	0.058	0.093	0.055
20°	0.057	0.055	0.044	0.084	0.081	0.051	0.071	0.051	0.061	0.092
30°	0.104	0.124	0.058	0.107	0.083	0.121	0.116	0.129	0.066	0.129
40°	0.098	0.030	0.038	0.048	0.060	0.094	0.049	0.034	0.030	0.017
50°	0.015	0.032	0.026	0.043	0.153	0.233	0.198	0.085	0.032	0.169
60°	0.017	0.032	0.051	0.097	0.085	0.097	0.091	0.106	0.049	0.150
70°	0.006	0.054	0.012	0.126	0.032	0.093	0.111	0.079	0.085	0.059
80°	0.084	0.007	0.034	0.010	0.040	0.085	0.086	0.078	0.060	0.124
90°	0.112	0.022	0.113	0.076	0.058	0.053	0.058	0.099	0.111	0.142

Table 12. Cellulose crystallite orientation distributions of (002) planes in *Pinus densiflora* compression wood expressed by probability function

$\phi$ \ $\phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064
10°	0.060	0.062	0.063	0.064	0.066	0.070	0.072	0.073	0.078	0.079
20°	0.070	0.067	0.070	0.070	0.071	0.072	0.072	0.073	0.077	0.083
30°	0.079	0.078	0.081	0.084	0.083	0.087	0.089	0.078	0.085	0.078
40°	0.069	0.073	0.080	0.092	0.104	0.108	0.095	0.078	0.071	0.072
50°	0.045	0.046	0.049	0.065	0.093	0.119	0.115	0.089	0.073	0.077
60°	0.044	0.035	0.039	0.047	0.075	0.112	0.124	0.088	0.088	0.089
70°	0.047	0.042	0.036	0.039	0.056	0.099	0.122	0.112	0.101	0.102
80°	0.058	0.049	0.039	0.039	0.048	0.082	0.112	0.104	0.109	0.108
90°	0.087	0.059	0.058	0.053	0.063	0.103	0.137	0.142	0.155	0.163

Table 13. Cellulose crystallite orientation distributions of (040) planes in *Pinus densiflora* compression wood expressed by probability function

$\phi$ \ $\phi$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
0°	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036
10°	0.037	0.059	0.051	0.054	0.052	0.053	0.044	0.032	0.038	0.047
20°	0.050	0.063	0.069	0.069	0.066	0.062	0.052	0.071	0.042	0.068
30°	0.053	0.064	0.030	0.068	0.057	0.057	0.052	0.068	0.054	0.082
40°	0.064	0.072	0.069	0.065	0.076	0.080	0.082	0.066	0.084	0.082
50°	0.109	0.081	0.069	0.076	0.076	0.079	0.074	0.061	0.078	0.072
60°	0.151	0.120	0.073	0.070	0.065	0.095	0.079	0.063	0.058	0.074
70°	0.129	0.118	0.086	0.061	0.067	0.068	0.090	0.075	0.063	0.063
80°	0.080	0.118	0.117	0.086	0.069	0.064	0.068	0.069	0.067	0.091
90°	0.067	0.142	0.206	0.159	0.091	0.079	0.080	0.102	0.113	0.113

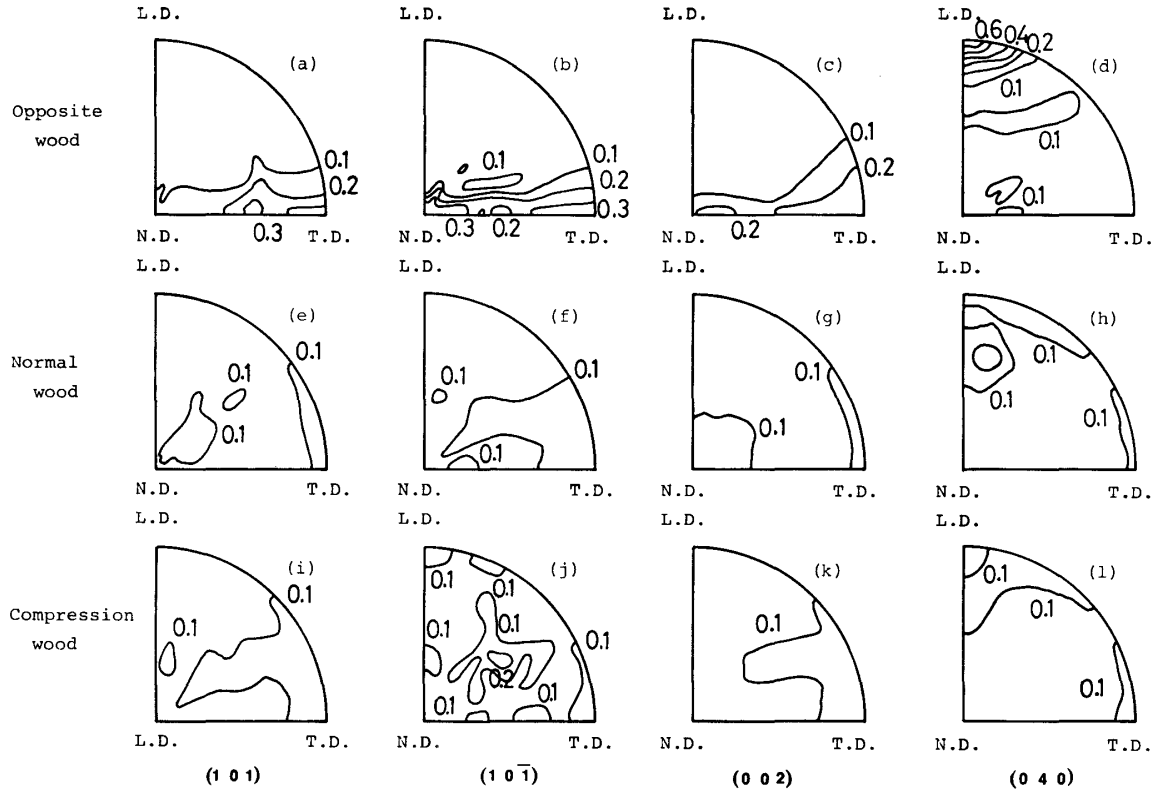


Fig. 4-6. Pole figure diagrams for cellulose crystallites in *Pinus densiflora* wood expressed by probability functions.

きる。

圧縮アテ材 (Fig. 4-6(i)~(l)) では (040) 面の配向分布は二つの領域に別れていた。一つは樹幹軸を基準軸としたリング状の分布極大部であり、もう一つは接線軸方向の分布極大部である。前者は圧縮アテ材の仮導管の横断面の形状が円形に近いことに対応してリング状に連なったものであり、後者は放射組織あるいは仮導管の  $S_2$  層以外の壁層中のセルロース微結晶の配向分布に対応している。一方、パラトロブ反射を与える各結晶面の配向パターンはいずれもあまり鋭い分布は示しておらず、しかもその配向パターンはかなり複雑である。これらの配向パターンは仮導管の細胞壁中でセルロース微結晶がフィブリル軸の周りにかなり不規則な回転を伴った配向分布をしていることを連想させている。なお、パラトロブ反射を与えるこれらの結晶面のパターンは赤道面を挟んで正常材の場合よりも更に分離する傾向を示していた。これらのことから圧縮アテ材の細胞壁中のセルロース微結晶の配向モードは若干の一軸配向特性を伴った二軸配向状態でありその一軸配向特性は正常材の場合程顕著ではないものと結論付けることが出来る。

次いで Table 2~13 の配向分布を基に各結晶面について半径軸を基準軸とし式 (4-9) と式 (4-10) により夫々の結晶面の配向分布の極角および方位角の方向余弦の二乗平均値を求めた。

$$\langle \cos^2 \phi_x \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} W(\phi_x, \psi_x) \cos^2 \phi_x \sin \phi_x d\psi_x d\phi_x \quad (4-9)$$

$$\langle \cos^2 \psi_x \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} W(\phi_x, \psi_x) \cos^2 \psi_x \sin \phi_x d\psi_x d\phi_x \quad (4-10)$$

更に、樹幹軸および接線軸を基準軸とした場合の配向分布の極角に対する方向余弦の二乗平均値は、極角と方位角に対する配向分布の間に相関関係が成り立たないと仮定して式 (4-11) および式 (4-12) により算出した (高原 1969)。

$$\langle \cos^2 \phi_z \rangle = \langle \cos^2 \psi_x \rangle \{1 - \langle \cos^2 \phi_x \rangle\} \quad (4-11)$$

$$\langle \cos^2 \phi_y \rangle = 1 - \{ \langle \cos^2 \phi_z \rangle + \langle \cos^2 \phi_x \rangle \} \quad (4-12)$$

なお、ここに採用した仮定の妥当性については Table 2~13 の配向分布に対し座標軸変換を行ない二次元補間法により求め直した基準軸を樹幹軸あるいは接線軸にとった場合の配向分布から求めた配向係数を比較することにより確認した (Fig. 4-7)。

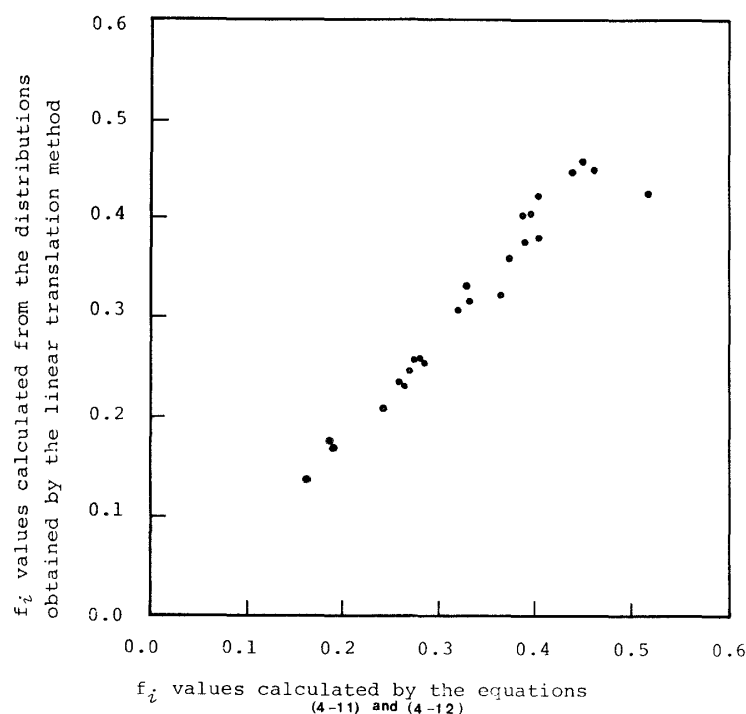


Fig. 4-7. Relationship between observed and theoretical  $f_i$  values.

Table 14. Orientation functions

		$\langle \cos^2 \phi_x \rangle$	$\langle \cos^2 \phi_y \rangle$	$\langle \cos^2 \phi_z \rangle$
Opposite wood	(101)	0.366	0.449	0.185
	(10 $\bar{1}$ )	0.376	0.460	0.161
	(002)	0.293	0.518	0.189
	(040)	0.282	0.281	0.437
Normal wood	(101)	0.367	0.364	0.269
	(10 $\bar{1}$ )	0.355	0.404	0.241
	(002)	0.417	0.327	0.256
	(040)	0.281	0.318	0.401
Compression wood	(101)	0.350	0.389	0.261
	(10 $\bar{1}$ )	0.355	0.372	0.273
	(002)	0.327	0.395	0.278
	(040)	0.283	0.331	0.386

こうして求まった三つの基準軸に対する配向分布関数の極角についての方向余弦の二乗平均値を Table 14 に示した。これらの値を正三角形座標 (Desper *et al.*, 1966) 上にプロットしたのが Fig. 4-8 である。

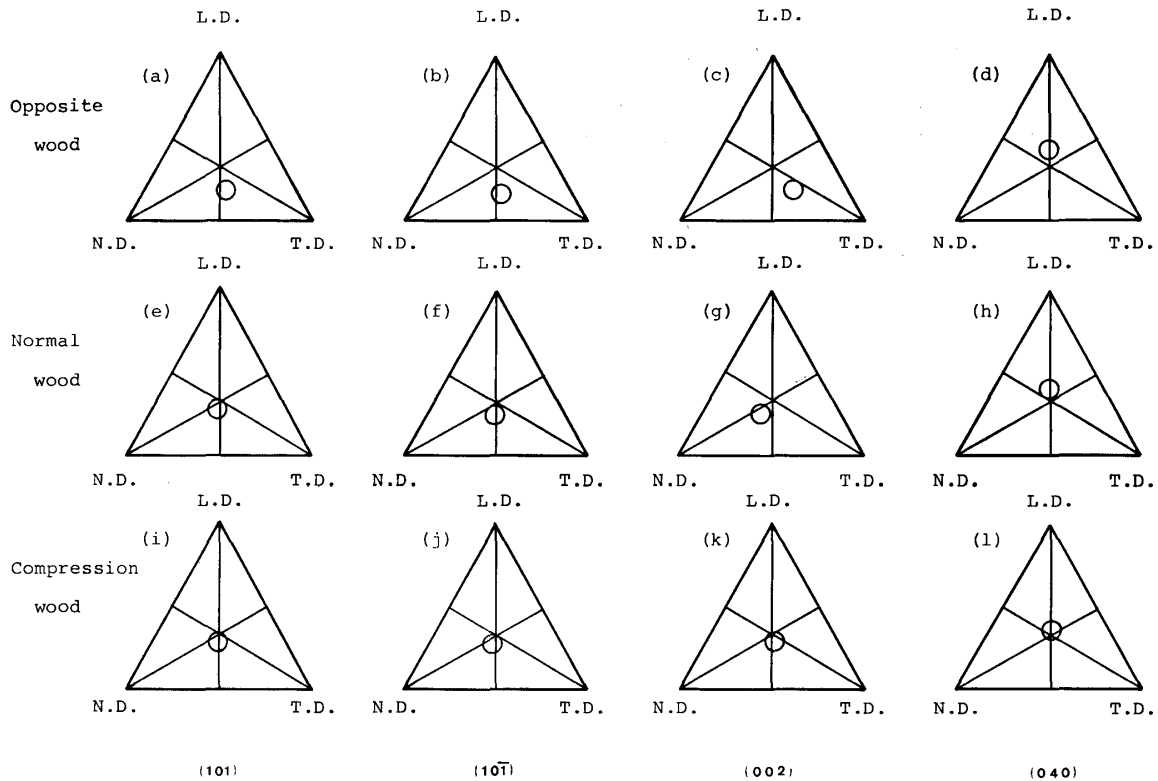


Fig. 4-8. Equilateral triangular coordinate plots of average directional squared cosines for distributions of cellulose crystallites in *Pinus densiflora* wood.

この図では先に述べたように正三角形の重心はランダムな配向状態に対応しており、この点からずれるに従ってそのずれた方向に配向分布が片寄って行くことを表わしている。

オポジット材では(040)面の配向分布が樹幹軸の周りにほぼ均一に分布し、その分布極大点は平均として樹幹軸の方向に片寄っている。またパラローブ反射を与える(101)、(10 $\bar{1}$ )および(002)の各結晶面の配向分布は平均としてやや接線軸の方向に片寄っているが全体としては樹幹軸の周りにほぼ均一に分布していることが示されている。これらのことから、オポジット材中のセルロース微結晶の配向分布が材全体としてはほぼ一軸配向特性を示していることが分かる。なお、パラローブ反射を与える各結晶面のプロットのいずれもが接線軸方向にやや片寄ったことは細胞壁中に存在するセルロース微結晶の量が接線壁方向よりも半径軸方向で若干多かったことを示している。このことは供試した木材試片中で半径壁の占める割合が接線壁の占める割合よりも多かったことから理解出来る。

正常材ではやはり(040)面の配向分布は樹幹軸の周りにほぼ均一に分布しており、その分布極大点も樹幹軸方向に若干片寄っているが、その片寄り方はオポジット材の場合程顕著ではない。またパラローブ反射を与える(101)、(10 $\bar{1}$ )および(002)の各結晶面の配向分布は樹幹軸に直交した面内にやや片寄っており、木材試片全体の平均としては樹幹軸の周りにほぼ均一とみなし得る程度であった。

圧縮アテ材ではやはり(040)面の配向分布は樹幹軸の周りにほぼ均一に分布しておりその分布極大点も樹幹軸の方向にやや片寄っているもののその片寄り方はオポジット材や正常材よりも更に少なくむしろランダム配向モードに近い位置にあった。また、パラローブ反射を与える(101)、(10 $\bar{1}$ )および(002)の各結晶面の配向分布はやはり樹幹軸に直交した面内に片寄っており木材試片全体の平均としては樹幹軸の周りにほぼ均一とみなし得る程度であった。なお、圧縮アテ材の各結晶面の配向分布の広がりとは他の二種の材に比べかなり大きかった。



以上のことからアカマツ材試片のセルロース微結晶の配向分布は樹幹軸に直交した平面内では仮導管の横断面の形状に対応して配向分布極大点が現われるものの材全体の平均としては樹幹軸の周りにほぼ均一に分布しており、この面内でのセルロース微結晶に起因する種々の性質はほぼ等方性を示すであろうと考えられる。一方、樹幹軸方向での配向分布はその分布極大点が樹幹軸方向に片寄り、ある程度の優先配向特性を示しその片寄りの程度はオボジツ材が最も大きく、次いで正常材、そして圧縮アテ材の順であった。そして、その片寄りの程度は配向係数の値  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  の大きさに定量的に表現され、この値の大きさにより材全体としての樹幹軸方向でのセルロース微結晶の種々の性質に起因する性質の異方性の程度を定量的に表現することが可能となる。この配向関数の値は以下ようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{完全に直交した配向に対する } \langle \cos^2 \phi \rangle \text{ の値} = 0.0 \\ \text{ランダムな配向に対する } \langle \cos^2 \phi \rangle \text{ の値} = 1/3 \\ \text{完全に平行な配向に対する } \langle \cos^2 \phi \rangle \text{ の値} = 1.0 \end{array} \right\} \quad (4-13)$$

しかしながら、この表現法では物質の異方性の程度を直感的に把握するのに多少の慣れを必要とする。そこで求められた配向分布関数を球面調和関数に級数展開し (Sack 1961, Roe *et al.* 1964), その二次のモーメントを考えた (式 (4-14))。

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (4-14)$$

式 (4-14) は Hermans 等により定義された配向係数 (Hermans *et al.* 1964) と一致しており、その値は以下ようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{完全に直交した配向に対する } f \text{ の値} = -0.5 \\ \text{ランダムな配向に対する } f \text{ の値} = 0.0 \\ \text{完全に平行な配向に対する } f \text{ の値} = 1.0 \end{array} \right\} \quad (4-15)$$

この  $f$  の値を用いると等方性の物質は  $f=0.0$  の値を取り、異方性を示す物質はその異方性の方向と程度に応じて  $-0.5 \sim 1.0$  の間の値を取ることになり、セルロース微結晶の種々の性質に起因する材の巨視的な性質を直感的に捉えるのが容易となる。

Table 15 には供試したアカマツ材試片中のセルロース微結晶に対する配向係数  $f$  の値を示した。この  $f$  の値を  $\langle \cos^2 \phi \rangle$  に対しプロットしたのが Fig. 4-9 であり、式 (4-14) から予想されるように  $f$  と  $\langle \cos^2 \phi \rangle$

Table 15. Orientation factors

		$f_x$	$f_y$	$f_z$
Opposite wood	(101)	0.049	0.174	-0.223
	(10 $\bar{1}$ )	0.069	0.190	-0.259
	(022)	-0.061	0.277	-0.217
	(040)	-0.077	-0.079	0.156
Normal wood	(101)	0.051	0.046	-0.097
	(10 $\bar{1}$ )	0.033	0.106	-0.139
	(002)	0.126	-0.010	-0.116
	(040)	-0.079	-0.023	0.102
Compression wood	(101)	0.025	0.084	-0.109
	(10 $\bar{1}$ )	0.033	0.058	-0.091
	(002)	-0.010	0.093	-0.083
	(040)	-0.076	-0.004	0.079

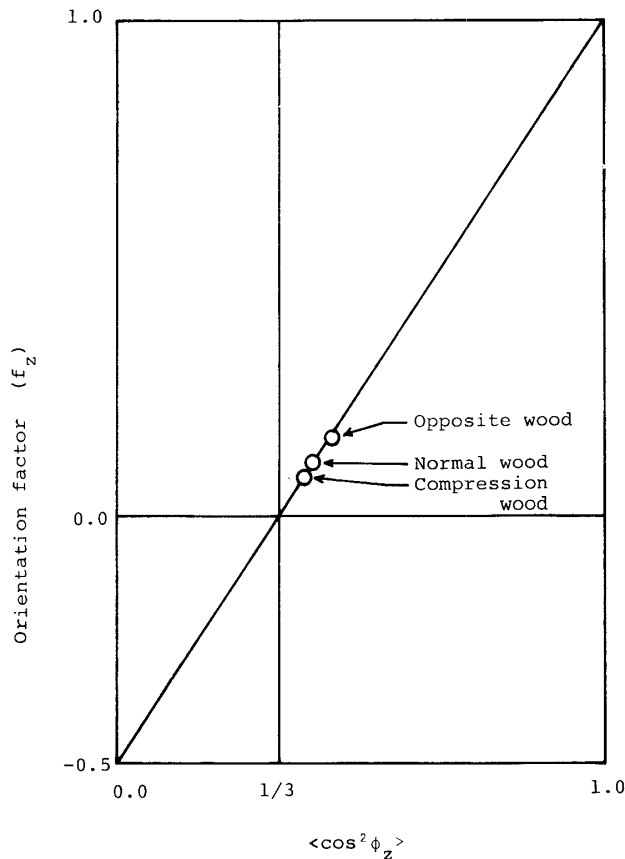


Fig. 4-9. Relationship between orientation factors and orientation functions.

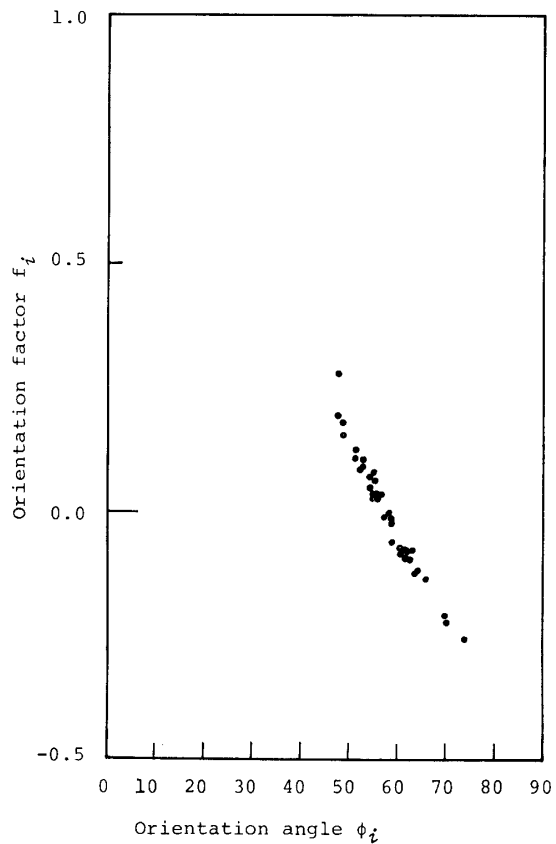


Fig. 4-10. Relationship between orientation factors and averaged orientation angles.

の間には一次の相関関係が認められた。

$\langle \cos^2 \phi \rangle$  の値とは独立に平均配向角  $\langle \phi \rangle$  の値をも式 (4-16) から算出した。

$$\langle \phi \rangle = 2 \cdot \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} W(\phi, \psi) \phi \sin \phi d\psi d\phi \quad (4-16)$$

Fig. 4-10 には この  $\langle \phi \rangle$  に対する  $f$  の値をプロットしたが、やはり  $f$  と  $\langle \phi \rangle$  の間には単純な関係が成り立っていた。 $\langle \phi \rangle$  の値は木材の組織構造を反映した値であり、 $f$  の値は機械的、光学的あるいは電気的性質の異方性を表わすために定義された値であるから  $f$  と  $\langle \phi \rangle$  との関係はこれらの性質が組織構造を反映したものであることを理論的に示している。このことは材の巨視的な性質が材の組織構造を基に推定出来ることを示しており、逆に材の巨視的な性質を調べることで材の組織構造的な違いをある程度推定出来ることを示している。それ故に材の組織構造を調べることで材の最も有効な利用の仕方を決定することが出来る筈である。

ところで、Fig. 4-8 の結果よりアカマツ材試片中のセルロース微結晶の配向モードは材中の組織構造の違いと密接な関係を持っており、それが配向係数の差異となって現われて来ることが分かった。しかしながら、水平面内での配向分布には配向モードの差はあまり認められなかった。それ故にセルロース微結晶の水平面内での配向状態を決定する因子の一つは木材細胞の形状そのものであると考えられる。一方、垂直方向での配向分布の優先配向の程度には材の組織構造の違いに対応した顕著な差異が認められ、その配向モードにも若干の差が認められた。このことは合成高分子の配向メカニズムからの類推として、樹木の生育中に作用するある種の物理的な因子が組織構造の違いに伴って異なっているのではないかと断言することを連想させ

る。その物理的な因子の一つとして考えられるのは内部応力として細胞壁に作用する引っ張り応力であり、内部構造の特性が類似の合成高分子物質からの類推として材中でのこの応力の大きさはオボジット材で最も大きく、次いで正常材、そして圧縮アテ材の順であると考えられる。また、材中のセルロース微結晶の樹幹軸方向に対する配向係数の値および微結晶の長さもやはりこの順であった。

以上のことから現象論的にはこれらの値の間には単純な相関関係が存在するものと考えられる。したがって、材中のセルロース微結晶の配向状態を決定する一つの因子として、この内部応力の大きさが考えられ、材中のセルロース微結晶の配向メカニズムとしてこの内部応力により引き起こされる一軸延伸機構が考えられる。

## 結 論

本研究では木材の微細構造とその巨視的な種々の性質との間の関係を分子論的に結び付けるための微結晶の「配向」の問題を通じて木材セルロースの微細構造およびその種々の特性、更にはそれら相互の関係について定量的に論じて来た。そのために本研究では物理化学的な手法を用いてこの問題に取り組んだ。従来、この分野の研究は単なる定性的な取り扱いに終始しており、直感および偏見に基づいた類推による主観的な議論が進められて来た。本研究ではこの問題に対し金属組織の研究に於いて大成功をおさめて来た極点図法を改良して適用し木材セルロースの三次元配向分布状態の全体像を明らかにした上で、その配向状態を定量的に評価する方法を取り、客観的に配向状態を評価した。

そのために、先ず配向特性が極めて明瞭であるとされているバロニアセルロースをモデル物質として極点図法を改良し、バロニアセルロースの詳細な配向評価を行なった。その結果、バロニアセルロースの配向特性は単面軸配向モードを示すミクロフィブリルの配向単位が二組互いに交差しながら重なり合ったものであり、単面配向を示す格子面がいずれも  $(2\bar{2}0)$  面であり、その配向分布の極大点が正確に細胞壁面の方向にあることが実験的に明らかになった。そして、回折写真と言う不備なデーターを基に類推されたにすぎなかった Preston (1951) のバロニアセルロースに対する面配向説に確固たる実験的根拠を与えることが出来た。更にまた、夫々のミクロフィブリルの配向単位の中では互いにその向きが逆方向であるような二方向の微結晶の配列が含まれていることも明らかにすることが出来た。また、量的には極めて少ないが Preston が指摘した第三の配向単位が存在の可能性についてもその存在をはっきりと確認することが出来た。これらのことから、この極点図法がセルロースのような天然高分子物質の配向測定に対し極めて有効であることが確認出来た。

次いで、この極点図法を木材セルロースに適用するに先立ち、木材セルロースのキャラクターゼーションを行ない、木材セルロースの種々の特性を明らかにした。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 木材セルロースの分子鎖の重合度は組織構造の違いとは無関係であるが、アテ組織が形成されるような環境下では全体的にその重合度がやや低い。

(2) 木材セルロースの結晶化度はオボジット材で50%~60%、正常材で50%前後、圧縮アテ材で45%~50%であり、内部応力の大きさと若干の相関関係を持っていることが分かった。また、地上高が増大するに従って若干低下して行くことも分かった。

(3) 木材セルロースの樹幹軸方向への配向性はオボジット材で最も良く、次いで正常材、そして圧縮アテ材の順でありこれも内部応力の大きさの順と相関関係にあることが分かった。

(4) 木材セルロースの微結晶のサイズは結晶の幅に関しては組織構造上の違い、地上高の違いによる差異は認められなかったが、結晶の長さについてはオボジット材と圧縮アテ材とで著しい差異が認められ、オボジット材中のセルロース微結晶の長さが著しく長かった。そして、オボジット材では地上高が増大するに従って結晶長が短くなって行なったのに対し、圧縮アテ材では一定であった。

これらのことから、木材セルロースの種々の特性はその生成時の内部応力との間に密接な相関関係を持っていることが理解出来、木材の構造がその超微細構造を含めて材の形成時の環境に最もうまく適合することの出来る合目的々な構造を取ることが理解出来た。

次に、以上の結果を踏まえて木材セルロースの三次元配向状態を明らかにし木材の巨視的な特性との関係を論じた。先ず、先の極点図法をそのまま適用した結果、木材セルロースに対しては更に改良を加える必要性が認められたため、更に改良を加えて適用し、配向状態を測定し配向評価を行なった。その結果、木材セルロースの詳細な配向状態が明らかとなり木材セルロースの配向特性がその組織構造の違いに応じてフィブリル傾角以外にも微妙に異なっていることが明らかとなった。そしてこのことと木材セルロースの様々な特性と内部応力との相関関係とから木材セルロースの配向メカニズムについての考察を行なうことが出来た。それによると、木材セルロースの配向メカニズムは内部応力に基づく一軸延伸機構を仮定することによりうまく説明付けられることが分かった。その配向メカニズムはセルロース分子鎖の配向過程が分子鎖の生合成とは別のステージで進行していることを示している。また、木材セルロースの配向分布が木材の組織構造と密接な相関関係にあることから木材の種々の巨視的な性質も組織構造に大きく支配されていることが理論的に示され、逆に木材の種々の性質を調べればその構造的特性をある程度類推出来ることも示された。そして更に木材セルロースが細胞壁中で面配向を示すか軸配向を示すかと言う問題について明確な解答を与えることが出来、木材セルロースの配向状態がそのような理想的な状態にあるのではなく両者の中間的な状態であり、その状態は木材セルロースの置かれた環境によって変化していることが分かった。

以上のことから木材セルロースだけが他の天然セルロースと異なった配向状態を示している点についても明確な説明を加えることが出来、その配向状態の差異が本質的なものではなく二次的に発生したものに過ぎないことが示された。

## 終 わ り に

我々は木材セルロース微結晶の三次元的な配向特性を定量的に評価する方法を確立し、木材セルロースの詳細な配向評価を行なうと共に木材セルロースのキャラクターゼーションを行ない、木材セルロースに対し考え得る微結晶の配向メカニズムについて考察した。その結果、木材セルロースの微結晶の配向は二次的に発生したものでありセルロースの生合成とは本質的には係わり合いのないものであることが現象論的に示された。このことはセルロースの結晶化と配向が遺伝情報に規定された酵素の作用により直接規定されと考え、セルロース分子鎖の生合成の過程にその原動力を求める一部の研究者たちの考え方とは相いいれないものである。彼らの考え方は酵素の持つ神秘的な力を拡大解釈し、本来の酵素の定義を拡大して恰も遺伝情報が万能の能力を持つかのように考え、高次構造に至るまで全てが遺伝情報と言う未知の一見神秘的な力によって直接的に規定されているとして説明しようとしているが、その科学的な根拠は全く示されていない。確かに、このような考え方は一種の説得力を持ち、一部には宗教的な信奉者を生むことが多いが、このような説明は少なくとも科学的とは言い難いものである。我々の得た配向メカニズムに関する結論は、現象論的なものであり現実的には更に複雑なファクターを考慮に入れなければならないかも知れないが、少なくとも配向メカニズムの一部であることには違いないであろう。また天然セルロースの結晶化については、Pertsin *et al.* (1984) のエネルギー計算から、エネルギー状態のより低い安定なⅡではなく少し不安定なⅠが出来て来る理由も、結晶化の前に予めセルロースの free chain のコンフォメーションが決定されてしまえば、必然的にセルロースⅡにはなり得ずⅠ以外にはなり得ないとして説明できる。

## 後 書 き

本編の研究内容は著者が京都大学農学部林産工学科在学中の1972年に岡村圭造助教授（現、教授）の指導

の下に研究を始め、木材研究所赴任後も越島哲夫教授の下で研究を続け、1984年完了したものである。本研究の遂行に対し終始有益な助言を頂いた両教授に対し感謝の意を表します。

また本研究の遂行のために貴重なアカマツ材試料を御提供頂いた京都大学農学部附属上賀茂演習林に対し感謝の意を表します。

更に、本研究に於ける全ての数値計算は京都大学大型計算機センターの計算機システムを利用して行なったものであり、同システムの使用を承認頂いた同センターに対しても感謝の意を表します。

## 文 献

- ALEXANDER, L.E.: *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA (1969)
- ALEXANDER, W.J. and MITCHELL, R.L.: *Anal. Chem.*, **21**, 1497 (1949)
- ASTBURY, W.T. and PRESTON, R.D.: *Proc. R. Soc.*, **B129**, 54 (1940)
- BOURRET, A., CHANZY, H. and LAZARO, R.: *Biopolymers*, **11**, 893 (1972)
- CULLITY, B.D.: *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Welsey Publishing Company Inc., Reading Massachusetts, USA (1956)
- DESPER, C.R. and STEIN, R.S.: *J. Appl. Phys.*, **37**, 3990 (1966)
- FREI, E. and PRESTON, R.D.: *Proc. R. Soc. London*, **B154**, 70 (1961)
- FREY-WYSSLING, A. and MÜHLETHALER, K.: *Fortschr. Chemie Org. Naturstoffe*, **8**, 1 (1951)
- FUJII, M., AZUMA, J., TANAKA, F. and KOSHIJIMA, T.: *Wood Research*, No. 68, 8 (1982)
- GORING, D.A.I. and TIMELL, T.E.: *Svensk Papperstidn.*, **63**, 524 (1960)
- GORING, D.A.I. and TIMELL, T.E.: *Tappi*, **45**, 454 (1962)
- HARADA, H. *et al.*: *Bulletin Govt. Forest Sta.*, No. 104 (1958)
- HEFFELFINGER, C.J. and BURTON, R.L.: *J. Polym. Sci.*, **47**, 289 (1960)
- HERMANS, J.J., HERMANS, P.H. VERMAAS, D. and WEIDINGER, A.: *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 427 (1946)
- HONJO, G. and WATANABE, M.: *Nature*, **181**, 326 (1958)
- HORIO, M., KOBAYASHI, K. and KONDO, T.: *Text. Res. J.*, **17**, 264 (1947)
- HORIO, M.: *Text. Res. J.*, **20**, 373 (1950)
- HOSEMAN, R.: *J. Polym. Sci., Part C*, No. 20, 1 (1967)
- JAYME, G., and KNOLLE H.: *Das Papier* **18**, 249 (1964)
- JONES, F.W.: *Proc. R. Soc.*, **166**, 16 (1938)
- KLAUDITZ, W.: *Holzforschung*, **11**, 110 (1957)
- KREGER, D.R.: *Nature*, **180**, 914 (1957)
- LINDSLEY, C.H. and FRANK, M.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2491 (1953)
- MATSUO, M., NOMURA, S. and KAWAI, H.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2057 (1973)
- MIGITA, N., YONEZAWA, Y. and KONDO, T. Ed.: *Mokuzai-kagaku*, Kyoritsu Publishing Company Inc., Tokyo, Japan (1968)
- MUKHERJEE, S.M. and WOODS, J.: *Biochim. Biophys. Acta*, **10**, 499 (1953)
- NICOLAI, E. and FREY-WYSSLING, A.: *Protoplasma*, **30**, 401 (1938)
- NIEDUSZYNSKI, I.A. and ATKINS, E.D.T.: *Biochim. Biophys. Acta*, **222**, 109 (1970)
- NIELSEN, L.S.: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, M. Decker, New York, USA (1975)
- NITTA, I. Ed.: *X-Sen Kessho Gaku*, 4th Ed., Maruzen Company Inc., Tokyo, Japan (1973)
- NOMURA, S., KAWABATA, S., KAWAI, H., YAMAGUCHI, Y., FUKUSHIMA, A. and TAKAHARA, H.: *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 325 (1969)
- NORIMOTO, M., OHGAMA, T., ONO, T. and TANAKA F.: *J. Soc. Rheology, Japan*, **9**, 169 (1981)
- OKANO, T.: *Mokuzai Gakkaishi*, **18**, 583 (1972)
- ONAKA, F.: *Wood Research*, No. 1, 1 (1949)
- PERTSIN, A.I., NUGMANOV, O.K., MARCHENKO, G.N. and KITAIGORODSKII, A.I.: *Polymer*, **25**, 107 (1984)
- PINNOCK, P.R. and WARD, I.M.: *Brit. J. Appl. Phys.*, **17**, 575 (1966)

- PRESTON, R.D. and ASTBURY, W.T.: Proc. Roy. Soc., **B122**, 76 (1937)
- PRESTON, R.D.: Disc. Faraday Soc., **11**, 165 (1951)
- PRESTON, R.D.: *Molecular Architecture of Plant Cell Walls*, Chapman & Hall Ltd., London (1952)
- PRESTON, R.D.: *The Physical Biology of Plant Cell Walls*, Chapman & Hall Ltd., London (1974)
- REVOL, J.-F., GANCET, C. and GORING, D.A.I.: Wood Science, **14**, 120 (1982)
- ROE, R.J. and KRIGBAUM, W.R.: J. Chem. Phys., **40**, 2608 (1964)
- SACK, R.A.: J. Polym. Sci., **54**, 543 (1961)
- SARKO, A.: Computer Program "LSQ", version 1979, State University of New York, Syracuse, New York 13210, USA (1979)
- SCHERRER, P.: Göttingen Nachr., 98 (1918)
- SHIMAJI, K., SUDOH, S. and HARADA, H.: *Mokuzai no Soshiki*, Morikita Publishing Company Inc., Tokyo Japan (1976)
- SCHULZ, L.G.: J. Appl. Phys., **20**, 1033 (1949a)
- SCHULZ, L.G.: J. Appl. Phys., **20**, 1030 (1949b)
- SCHURZ, J.: Phytion, **5**, 53 (1955)
- SISSON, W.A.: J. Phys. Chem., **40**, 343 (1936)
- SPONSLER, O.L.: Protoplasma, **12**, 241 (1931)
- TAKAHASHI, T.: Sen-i Gakkaishi, **25**, 80 (1969)
- TAKAHARA, H. and KAWAI, H.: Sen-i Gakkaishi, Sen-i to Kogyo, **21**, No. 5S, S120 (1965)
- TAKAHARA, H., NOMURA, S., KAWAI, H., YAMAGUCHI, Y., OKAZAKI, K. and FUKUSHIMA, A.: J. Polym. Sci., Part A-2, **6**, 197 (1968)
- TAKAHARA, H.: Dr. Eng. thesis, Faculty of Engineering, Kyoto University (1969)
- TAKAHARA, H., KAWAI, H., YAMAGUCHI, Y. and FUKUSHIMA, A.: Sen-i Gakkaishi, **25**, 60 (1969)
- TAKAI, M., TSUDA, Y., HAYASHI, J. and WATANABE, S.: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **12**, 221 (1974)
- TAKAI, M., TSUDA, Y., HAYASHI, J. and WATANABE, S.: Polymer J., **7**, 157 (1975)
- TANAKA, F. and OKAMURA, K.: Abstract Presented at the 24th Annual Meeting of Japan Wood Research Society, Tokyo, in April (1974)
- TANAKA, F. and OKAMURA, K.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **15**, 897 (1977)
- TANAKA, F., TAKAKI, T., OKAMURA, K. and KOSHIJIMA, T.: Wood Research, No. 66, 17 (1980)
- TANAKA, F., KOSHIJIMA, T. and OKAMURA, K.: Wood Sci. & Technol., **15**, 265 (1981)
- TANAKA, F. and KOSHIJIMA, T.: Mokuzai Gakkaishi, **29**, 1 (1983)
- TANAKA, F. and KOSHIJIMA, T.: Wood Sci. & Technol., **18**, No. 3, 177 (1984)
- VAINShteIN, B.K.: *Difraktsiya Rentgenovyykh Luchey na Tsepnykh Molekulakh*, Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR, Moscow, USSR (1963)
- WARD, I.M.: Proc. Phys. Soc., **80**, 1176 (1962)
- WARDROP, A.B.: Holzforschung, **8**, 12 (1954)
- WARDROP, A.B.: The Reaction Anatomy of Arborescent Angiosperms, In: *The Formation of Wood in Forest Trees*, Zimmermann, M.H. Ed., Academic Press, New York, USA (1964)
- WILCHINSKY, Z.W.: J. Appl. Phys., **30**, 792 (1959)
- WILCHINSKY, Z.W.: J. Appl. Phys., **31**, 1969 (1960)
- WOODCOCK, C. and SARKO, A.: Macromolecules, **13**, 1183 (1980)